

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2001年 7月 6日

出願番号
Application Number: 特願2001-206572

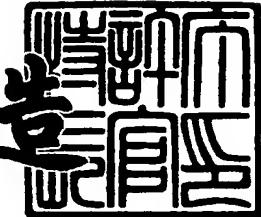
[ST.10/C]: [JP2001-206572]

出願人
Applicant(s): 富士写真フィルム株式会社

2002年 1月 25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕



出証番号 出証特2002-3001511

【書類名】 特許願
 【整理番号】 P-35329-2
 【提出日】 平成13年 7月 6日
 【あて先】 特許庁長官 殿
 【国際特許分類】 B41N 3/03
 G03F 7/09

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 松浦 瞳

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 上杉 彰男

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 堀田 久

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 富田 忠文

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フィルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-387210

【出願日】 平成12年12月20日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2001-104632

【出願日】 平成13年 4月 3日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 平版印刷版用原版

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属支持体上に、表面の口部径が0～30nmで内部の最大径が20～300nmのポアを有する陽極酸化皮膜と、該陽極酸化皮膜上に光熱変換剤を含有する画像形成層とを有することを特徴とする平版印刷版用原版。

【請求項2】 前記陽極酸化皮膜のポアの表面口部上に封孔処理を施し、該表面口部の径を小さくしたことを特徴とする請求項1記載の平版印刷版用原版。

【請求項3】 前記陽極酸化皮膜のポア径0～30nmの表面口部部分の厚さが10～500nmであり、ポア径20～300nmの内部最大径部分の厚さが100～2000nmであることを特徴とする請求項1記載の平版印刷版用原版。

【請求項4】 前記陽極酸化皮膜の表面部分のポア密度が2500個/ μm^2 以下であることを特徴とする請求項1記載の平版印刷版用原版。

【請求項5】 前記陽極酸化皮膜の空隙率が20～70%であることを特徴とする請求項1記載の平版印刷版用原版。

【請求項6】 前記陽極酸化皮膜が、硫酸を含む電解液で陽極酸化処理を行い、続いて、リン酸を含む電解液で陽極酸化処理を行ったことにより形成されたことを特徴とする請求項1記載の平版印刷版用原版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、平版印刷版用原版に関し、特にデジタル信号に基づいた走査露光による製版が可能であり、且つ、感度が良く、残色現象や残膜現象が起こり難く、汚れ性及び耐刷性にも優れた平版印刷版用原版に関する。

【0002】

【従来の技術】

平版印刷版用原版の分野において、支持体として金属製のものを用いる事が広く行われている。中でも、アルミニウムは酸性溶液中で陽極にして直流電気を流

すことで、酸化皮膜を生成する事が知られており、一般にアルマイト処理として知られている処理が可能な上、軽量、安価という様々な利点がある。アルミニウム表面にアルマイト処理を行うと、アルミナ酸化皮膜は金属アルミニウムに比べ、耐酸性や硬度が高い上に、皮膜構造にポアと呼ばれる細孔が規則的に多数生成し、B E T法（気体吸着法）による表面積が大幅に上がる所以、親水性の向上、塗膜を形成する際の密着力の向上等の利点がある事が知られている。

【0003】

ポアの生成にあたって、従来は硫酸等の適当な電解液を使用して定電流法で直流電流を支持体側に供給し、陽極酸化被膜を電解液中で生成していた。このような方法で得られる陽極酸化被膜のポアの破断面を超高分解能SEM（S-900）等で観察するとポアの断面形状を観察する事が可能である。その場合、表面口部と最大径部の径がほぼ同じようなパイプ状の形状が通例である。

そのような陽極酸化皮膜のポアには、感光層成分である染料が入り込んで現像後も残ってしまう残色減少や、同じく感光層成分であるバインダーが現像後も残ってしまう残膜減少の原因となる事があった。そこで、必要に応じて、適当な封孔処理によってポアを封孔して、ポア内部に感光層成分が入り込まないようにする技術が知られている。

【0004】

また、近年、近赤外～赤外線領域による露光で画像形成が可能で、特に該領域に発光領域を有するレーザーを用いて光照射の際に発生する発熱を利用して、画像を記録することによりコンピューター等のデジタルデータから直接製版が可能な、いわゆるヒートモード型C T P用平版印刷版用原版が注目されている。

これは、描画用の照射レーザー光を光熱変換材料等を使用して熱に変化させ、発生した熱で現像液に対する溶解性を変えたり、感光層を熱分解もしくは、急激な加熱による爆発的膨張除去（アブレーション）するものである。これらのヒートモード型C T P用平版印刷版用原版（以下単に、ヒートモード感材ともいう）の支持体としてアルミニウムを使用すると、熱伝導率が高い為、急速に、支持体側に放熱してしまって、発熱のロスが発生し、感度低下の原因の一つになっていた。逆に言えば、支持体表面の断熱性を向上させ、放熱を最小限に押さええる事が

できれば、その分、高感度化する事が予想される。

【0005】

一方では、P E Tなど熱伝導率が低い有機素材を支持体にして、高感度化させる手法も試みられているが、金属素材に比べ、親水性が低く、印刷中に水分を吸湿して寸法精度が悪化するので、カラー印刷、高精細印刷等の高度な印刷には使用できないのが現状である。

ヒートモード感材用支持体として、アルミニウムの各種表面処理の簡便さや、親水性、寸法精度安定性など優れた点を活かしながら、唯一の欠点である断熱性を改善する事が課題であった。

【0006】

アルミニウムの断熱性を向上させる手段としては、陽極酸化皮膜自体の熱伝導率が低い性質を利用して、皮膜の厚みを厚くしたり、陽極酸化皮膜形成後、酸水溶液やアルカリ水溶液に浸漬し、ポア径を拡大し、空隙率を上げる方法がある。皮膜厚くすると、その分の電気量が余分に必要となりコストアップ要因になり、さらに、その分ポアが深くなるために残色が目立ちやすいという問題がある。一方、ポア径を拡大すると、支持体表面の陽極酸化皮膜中の空隙率が向上し、断熱性が向上するので、レーザー照射によって発生した熱が金属のアルミニウム板側に逃げ難い。結果的に発生した熱が感光層中で有效地に作用するので、高感度となる。その反面、ポアを拡大すると感光層や感光層中に含まれるレーザー光線吸収用の着色染料がポア内部に入り込んでしまって残色、残膜の原因となる。残色を減らす方法として微量の封孔剤を混入した熱水封孔処理等の封孔処理を行う事で、陽極酸化皮膜表面が被覆され、比表面積が低下し、同時にポア内部に感光層成分が入り込まなくなる為、残色性能が良化する。しかし、封孔処理を行って、表面を被覆した結果、ポア密度が減ると、感光層がポア内部に入り込む、くい打ち効果が減少し、密着力が低下してしまうという問題点があった。また、ポアを拡大するとポアとポアが接した状態で多重ポアが形成されてしまい、陽極酸化皮膜の強度が極端に低下する結果、皮膜剥離による汚れ、耐刷性が劣化するという問題も生じる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来の技術の欠点を克服し、感度を維持しながら、残色性能、残膜性能を良化でき、さらに、汚れ性及び耐刷性にも優れた平版印刷版用原版を提供しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、銳意努力の結果、金属支持体上の陽極酸化皮膜のポアを、表面の口部径が0～30nmで内部の最大径を20～300nmとすることにより、感度を維持しながら、残色性能、残膜性能、汚れ性及び耐刷性を良化できることを見出し、本発明を成すに至った。

即ち、本発明は、金属支持体上に、表面の口部径が0～30nmで内部の最大径が20～300nmのポアを有する陽極酸化皮膜と、該陽極酸化皮膜上に光熱変換剤を含有する画像形成層とを有することを特徴とする平版印刷版用原版である。

【0009】

本発明の平版印刷版用原版は、その金属支持体上の陽極酸化皮膜に、表面の口部の平均径が0～30nmで底部の平均径が20～300nmのポアを有することにより、陽極酸化皮膜の空隙率が適度な範囲となり、陽極酸化皮膜が有する断熱性が向上し、レーザー照射によって発生した熱等が金属支持体に逃げることなく、結果的に画像形成層中で有効に作用するので高感度になる。また、画像形成層成分である染料が入り込んで残存する残色減少や、同じく画像形成層成分であるバインダーが残存する残膜減少が発生し難くなる。さらに、ポアとポアが接した状態で多重ポアが形成されて陽極酸化皮膜の強度が極端に低下するため、皮膜剥離による汚れ、耐刷性の劣化も生じない。即ち、汚れ性、耐刷性も優れたものとなる。

【0010】

また、本発明の平版印刷版用原版は、その陽極酸化皮膜のポアの表面口部上に封孔処理が施され、該表面口部の平均径が小さくされていることが好ましい。その場合、表面を被覆した結果、ポア密度が減り画像形成層がポア内部に入り込む

、くい打ち効果が減少し、密着力が低下する為、密着力の低下を補う目的で、陽極酸化処理を行う前に、金属支持体に電解粗面化処理を行うことが望ましい。

また、前記陽極酸化皮膜のポア径0～30nmの表面口部部分の厚さが10～500nmであり、ポア径20～300nmの内部最大径部分の厚さが100～2000nmであることが好ましく、前記陽極酸化皮膜の表面部分のポア密度が2500個/ μm^2 以下であることが好ましく、さらに、前記陽極酸化皮膜の空隙率が20～70%であることが好ましい。

【0011】

本発明の平版印刷版用原版は、その陽極酸化皮膜のポアの表面の口部径が0～30nmであれば構わないが、好ましくは5～20nmである。30nmを越えると、画像形成層や封孔剤がポア内部に入り込んでしまって、地汚れ、インキ扱い性、機上現像性等が劣化する。

また、本発明の平版印刷版用原版は、その陽極酸化皮膜のポアの内部の最大径が20～300nmであれば構わないが、好ましくは40～200nmである。20nm未満では空隙率が下がり、感度が低下し耐刷性能が劣化する。一方、200nmを越えると陽極酸化皮膜自体の強度が低下し耐刷性能が劣化する。

【0012】

また、陽極酸化皮膜のポア径0～30nmの表面口部部分の厚さは10～500nmであれば好ましいが、50～300nmがより好ましい。10nm未満では耐キズ性が下がることがあり、一方、500nmを越えると品質上の効果が少ない割に製造コスト（主に電力コスト）が高くなり好ましくない。

また、陽極酸化皮膜のポア径20～300nmの内部最大径部分の厚さは100～2000nmであれば好ましいが、500～1500nmがより好ましい。100nm未満では感度が低く耐刷性が低下することがあり、一方、2000nmを越えると品質上の効果が少ない割に製造コスト（主に電力コスト）が高くなり好ましくない。

【0013】

陽極酸化皮膜の表面部分のポア密度は2500個/ μm^2 以下であれば好ましいが、500～2000個/ μm^2 がより好ましい。2500個/ μm^2 を越える

と耐キズ性が低下することがある。

さらに、前記陽極酸化皮膜の空隙率は20～70%であれば好ましいが、30～50%がより好ましい。20%未満では感度が低下し耐刷性が下ることがあり、一方、70%を越えると耐キズ性が劣下することがある。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の平版印刷版用原版について、さらに詳細に説明する。

【金属支持体】

本発明の平版印刷版用原版に用いられる金属支持体としては、各種金属を用いることができる。中でもアルミニウム、銅、ステンレス、メッキ鋼板等を用いるのが好適である。最も好ましくは、防錆性に優れ、リサイクル性が高く、比重が軽いので取扱性に優れ、安価なアルミニウムが好適である。

この目的に供されるアルミニウム材質としては、JIS1050材、JIS1100材、JIS1070材、Al-Mn系合金、Al-Mn-Mg系合金、Al-Zr系合金、Al-Mg-Si系合金等が使用されている。

【0015】

JIS1050材に関しては、本発明者等によって開発された技術が下記の特許公報に開示されている。特開昭59-153861号、特開昭61-51395号、特開昭62-146694号、特開昭60-215725号、特開昭60-215726号、特開昭60-215727号、特開昭60-216728号、特開昭61-272367号、特開昭58-11759号、特開昭58-42493号、特開昭58-221254号、特開昭62-148295号、特開平4-254545号、特開平4-165041号、特公平3-68939号、特開平3-234594号、特公平1-47545号及び特開昭62-140894号各公報。また、特公平1-35910号公報、特公昭55-28874号公報等に開示された技術も知られている。

【0016】

JIS1070材に関しては、本発明者等によって開発された技術が下記の特許公報に開示されている。特開平7-81264号、特開平7-305133号

、特開平8-49034号、特開平8-73974号、特開平8-108659号及び特開平8-92679号各公報。

A1-Mg系合金に関しては、本発明者等によって開発された技術が下記の特許公報に開示されている。特公昭62-5080号、特公昭63-60823号、特公平3-61753号、特開昭60-203496号、特開昭60-203497号、特公平3-11635号、特開昭61-274993号、特開昭62-23794号、特開昭63-47347号、特開昭63-47348号、特開昭63-47349号、特開昭64-1293号、特開昭63-135294号、特開昭63-87288号、特公平4-73392号、特公平7-100844号、特開昭62-149856号、特公平4-73394号、特開昭62-181191号、特公平5-76530号、特開昭63-30294号及び特公平6-37116号各公報。また、特開平2-215599号、特開昭61-201747号各公報等にも開示されている。

【0017】

A1-Mn系合金に関しては、本発明者等によって開発された技術が下記の特許公報に開示されている。特開昭60-230951号、特開平1-306288号及び特開平2-293189号各公報。また、特公昭54-42284号、特公平4-19290号、特公平4-19291号、特公平4-19292号、特開昭61-35995号、特開昭64-51992号、特開平4-226394号各公報、米国特許5,009,722号及び同5,028,276号各明細書等にも開示されている。

A1-Mn-Mg系合金に関しては、本発明者等によって開発された技術が下記の特許公報に開示されている。特開昭62-86143号及び特開平3-222796号各公報。また、特公昭63-60824号、特開昭60-63346号、特開昭60-63347号、特開平1-293350号各公報、欧州特許223737号、米国特許4,818,300号、英国特許1,222,777号各明細書等にも開示されている。

【0018】

A1-Zr系合金に関しては、本発明者等によって開発された技術が下記の特

許公報に開示されている。特公昭63-15978号及び特開昭61-51395号各公報。また、特開昭63-143234号、特開昭63-143235号各公報等にも開示されている。

A1-Mg-Si系合金に関しては、英國特許1,421,710号明細書等に開示されている。

【0019】

平版印刷版用支持体に用いるアルミニウム又はアルミニウム合金板を得るには、一般に、先ず前記したような含有成分及び合金成分割合のアルミニウム合金溶湯を常法に従い清浄化処理を施し、鋳造する。

清浄化処理には、溶湯中の水素などの不要なガスを除去するために、フラックス処理、アルゴンガス、塩素ガス等を用いた脱ガス処理、セラミックチューブフィルタ、セラミックフォームフィルタ等のいわゆるリジッドメディアフィルタや、アルミナフレーク、アルミナボール等を濾材とするフィルタや、グラスクロスフィルタ等を用いたフィルタリング、或いは、脱ガスとフィルタリングを組み合わせた処理が行われる。これらの清浄化処理は、溶湯中の非金属介在物、酸化物等の異物による欠陥、溶湯に溶け込んだガスによる欠陥を防ぐために実施されることが望ましい。溶湯のフィルタリングに関しては、特開平6-57432号、特開平3-162530号、特開平5-140659号、特開平4-231425号、特開平4-276031号、特開平5-311261号、特開平6-136466号各公報等に記載されている。また、溶湯の脱ガスに関しては特開平5-51659号、実開平5-49148号各公報等に記載されている。本発明者らも特開平7-40017号公報に溶湯の脱ガスに関する技術を開示している。

【0020】

以上のように、清浄化処理を施された溶湯を用いて鋳造を行う。鋳造方法に関しては、DC鋳造法に代表される固体鋳型を用いる方法と、連続鋳造法に代表される駆動鋳型を用いる方法がある。DC鋳造法を用いた場合、冷却速度は0.5~30°C/秒の範囲で凝固する。0.5°C/秒未満であると粗大な金属間化合物が多数形成される。連続鋳造法には、ハンター法、3C法に代表される冷却ロールを用いる方法が、また、ハズレー法、アルスイスキャスターII型に代表される

冷却ベルトや冷却ブロックを用いる方法が工業的に行われている。連続鋳造法を用いる場合には、冷却速度が100～1000°C／秒の範囲で凝固する。一般的には、DC鋳造法に比べて冷却速度が速いため、アルミマトリックスに対する合金成分固溶度を高くできる特徴がある。連続鋳造法に関しては、本発明者等によって、特開平3-79798号、特開平5-201166号、特開平5-156414号、特開平6-262203、特開平6-122949号、特開平6-210406号、特開平6-26308号各公報等に開示されている。DC鋳造を行った場合、板厚300～800mmの鋳塊が製造できる。

【0021】

その鋳塊は、常法に従い、必要に応じて面削を行い、表層の1～30mm、好ましくは1～10mmを切削する。

その前後、必要に応じて、均熱化処理を行う。均熱化処理を行う場合、金属間化合物が粗大化しないように、450～620°Cで1時間以上、48時間以下の熱処理が施される。熱処理が1時間より短い場合には、均熱化処理の効果が不十分となる。

次いで、熱間圧延、冷間圧延を行ってアルミニウム圧延板とする。熱間圧延の前または後、またはその途中において中間焼鈍処理を施してもよい。この場合の中間焼鈍条件は、バッチ式焼鈍炉を用いて280～600°Cで2～20時間、好ましくは350～500°Cで2～10時間加熱する方法や、連続焼鈍炉を用いて、10～200°C／秒の昇温速度で加熱すると、結晶組織を細かくすることもできる。

以上の工程によって、厚さ0.1～0.5mmに仕上げられたアルミニウム板は、平面性を改善するためにローラレベラ、テンションレベラ等の矯正装置によって平面性を改善してもよい。平面性の改善は、アルミニウム板をシート状にカットした後に行ってもよいが、生産性を向上させるためには、連続したコイルの状態で平面性改善を行うことが好ましい。

【0022】

また、板巾を所定の巾に加工するため、スリッターラインを通してよい。また、アルミニウム板同志の摩擦による傷の発生を防止するために、アルミニウム板

の表面に薄い油膜を設けてもよい。油膜には、必要に応じて、揮発性のものや、不揮発性のものが適宜用いられる。

なお、冷間圧延に関して、本発明者等は、特開平6-210308号公報等に開示している。連続鋳造を行った場合、例えば、ハンター法等の冷却ロールを用いると板厚1~10mmの鋳造板を直接連続鋳造でき、熱間圧延の工程を省略できるメリットが得られる。また、ハズレー法等の冷却ロールを用いると、板厚10~50mmの鋳造板が鋳造でき、一般的に、鋳造直後に熱間圧延ロールを配置し連続的に圧延することで、板厚1~10mmの連続鋳造圧延板が得られる。これらの連続鋳造圧延板は、DC鋳造の場合に説明したのと同じように、冷間圧延、中間焼鈍、平面性改良、スリット等の工程を経て0.1~0.5mmの板厚に仕上げられる。連続鋳造法を用いた場合の中間焼鈍条件、冷間圧延条件については、本発明者等によって、特開平6-220593号、特開平6-210308号、特開平7-54111号、特開平8-92709号各公報等に開示されている。

前記した方法で製造されたアルミニウム板を、平版印刷版用支持体として使用する場合、その用途によって、以下に述べる種々の特性が望まれる。

【0023】

強度に関して：印刷版用支持体として必要な腰の強さを得るために、0.2%耐力が140MPa以上あることが望ましい。また、バーニング処理を行ったときにもある程度の腰の強さを得るために、270°Cで3~10分間加熱後の0.2%耐力が80MPa以上、望ましくは100MPa以上あることがよい。特に、腰の強さを求める場合は、MgやMnを添加したアルミニウム材料を採用することができるが、印刷機の版胴へのフィットし易さは劣ってくるため、用途に応じて、材質、微量成分の添加量は適宜選択される。これらについて、本出願人は、特開平7-126820号、特開昭62-140894号各公報等に開示している。

【0024】

結晶組織に関して：平版印刷版用支持体として、化学的な表面処理、電気化学的な表面処理を行う場合、アルミニウム板の表面の結晶組織に起因する面質不良

が発生する場合があり、表面の結晶組織は、あまり粗大でないことが好ましい。結晶組織の巾としては、 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下がよい。結晶組織の長さとしては、 $5000\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1000\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下がよい。これらに関して、本出願人は、特開平6-218495号、特開平7-39906号、特開平7-124609号各公報等に開示している。

【0025】

合金成分分布に関して：平版印刷版用支持体として、化学的な表面処理、電気化学的な表面処理を行う場合、アルミニウム板の表面の合金成分の不均一な分布に起因する面質不良が発生する場合があり、表面の合金成分分布はあまり不均一でないことが好ましい。これらに関して、本出願人は、特開平6-48058号、特開平5-301478号、特開平7-132689号各公報等に開示している。

金属間化合物に関して：平版印刷版用支持体として、化学的な表面処理、電気化学的な表面処理を行う場合、金属間化合物のサイズや密度の影響を受けることがある。これらに関して、本出願人は、特開平7-138687号、特開平4-254545号各公報に開示している。

【0026】

アルミニウムの荷姿としては、例えば鉄製パレットにハードボードとフェルトを敷き、製品両端にダンボールドーナツ板を当て、ポリチューブで全体を包み、コイル内径部に木製ドーナツを挿入し、コイル外周部にフェルトを当て、帯鉄で絞め、その外周部に表示を行う。また、包装材としては、ポリエチレンフィルム、緩衝材としては、ニードルフェルト、ハードボードが用いられる。この他いろいろな形態があるが、安定して、キズも付かず運送等が可能な事が重要である。

【0027】

このようなアルミニウム板に以下の様な表面処理を行う。この前処理は、代表的には、トリクレン等の溶剤や界面活性剤を用いてのアルミニウム板表面の圧延油の除去や、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等のアルカリエッティング剤を用いての清浄なアルミニウム板表面の露出である。具体的には、溶剤脱脂方法とし

ては、ガソリン、ケロシン、ベンジン、ソルベントナフサ、ノルマルヘキサン等の石油系溶剤を用いる方法、トリクロルエチレン、メチレンクロライド、パークロルエチレン、1, 1, 1-トリクロルエタン等の塩素系溶剤を用いる方法がある。アルカリ脱脂方法としては、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウム等のソーダ塩の水溶液を用いる方法、オルトケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、二号ケイ酸ナトリウム、三号ケイ酸ナトリウム等のケイ酸塩の水溶液を用いる方法、第一磷酸ナトリウム、第三磷酸ナトリウム、第二磷酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム等の磷酸塩水溶液を用いる方法等がある。アルカリ脱脂方法を用いる場合、処理時間、処理温度によって、アルミニウム表面が溶解する可能性があり得るので、脱脂処理については、溶解現象が伴わないようにする必要がある。界面活性剤による脱脂処理としては、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、非イオン性界面活性剤、及び両性界面活性剤の水溶液が用いられ、各種の市販品等を用いることが出来る。脱脂方法としては、浸漬法、吹き付け法、液を布等に含ませて擦る方法等用いることが出来る。また、浸漬や吹き付け法には、超音波を用いてもよい。上記脱脂処理に関して、例えば特開平2-26793号公報を参照することができる。

【0028】

上記の金属支持体には、特開平11-87675号公報で開示されているような、機械的粗面化処理、化学的溶解処理 i、電解粗面化処理、化学的溶解処理 ii をこの順で行うことが望ましい。

〔機械的粗面化処理〕

この機械的粗面化には転写、ブラシ、液体ホーニング等の方法があり、生産性等を考慮して併用することもできる。凹凸面をアルミニウム板に圧接する転写方法としては、種々の方法を使用することが出来る。即ち、前述の特開昭55-74898号、特開昭60-36195号、特開昭60-203496号各公報の他、転写を数回行うことの特徴とした特願平4-175945号明細書、表面が弾性であることを特徴とした特開平6-24168号公報も適用可能である。また、放電加工・ショットブلاスト・レーザー・プラズマエッティングなどを用いて

、微細な凹凸を食刻したロールを用いて繰り返し転写を行うことや、微細粒子を塗布した凹凸のある面を、アルミニウム板に接面させ、その上より複数回繰返し圧力を加え、アルミニウム板に微細粒子の平均直径に相当する凹凸パターンを複数回繰り返し転写させても良い。転写ロールへ微細な凹凸を付与する方法としては、特開平3-8635号、特開平3-66404号、特開昭63-65017号各公報などが公知となっている。また、ロール表面にダイス、バイトまたはレーザーなどを使って2方向から微細な溝を切り、表面に角形の凹凸をつけてもよい。このロール表面は、公知のエッティング処理などを行って、形成した角形の凹凸が丸みを帯びるような処理を行ってもよい。表面の硬度を上げるために焼き入れ、ハードクロムメッキなどを行なってもよいことは勿論である。

【0029】

ブラシを用いた機械的粗面化処理工程の一例を示すと、走行させたアルミニウム板上に、研磨スラリーを均一に散布して、ブラシロールを該表面上で回転させて機械的粗面化処理を行う。研磨スラリーの散布とブラシロールによる粗面化処理を2か所以上で行うことができる。ブラシを用いる場合、曲げ弾性率が10,000~40,000 kg/cm²、好ましくは15,000~35,000 kg/cm²で、かつ毛腰の強さが500 g以下、好ましくは400 g以下である。ブラシ毛を用いて、更に粒径20~80 μm、好ましくは30~60 μmの研磨材を用いることが好ましい。ブラシの材質は、上記の機械的強度を備えるものが好ましく、上記機械的強度以外でも使用可能である。例えば合成樹脂や金属から適宜選択できる。合成樹脂としては、例えばナイロン等のポリアミド、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリカーボネート等を挙げることができる。また金属としては、ステンレスや真鍮等を挙げることができる。また、研磨材の材質も上記の粒径範囲が好ましく、その材質は制限されるものではなく、従来より機械的粗面化処理に使用されているアルミナ、シリカ、炭化ケイ素、窒化ケイ素等から選択される。機械的粗面化処理は、上記のブラシ毛を有するロールブラシを高速回転させながらアルミニウム板表面に圧接するとともに、上記の研磨材をロールブラシに供給することにより行われる。この時のロールブラシの回転数や圧接力、研磨材の

供給量等は特に制限されない。上記機械的粗面化に適した装置としては、例えば特公昭50-40047号公報に記載された装置を挙げることができる。

【0030】

R_a を $0.1\text{ }\mu\text{m}$ ~ $0.5\text{ }\mu\text{m}$ にするために細いナイロンブラシ(0.9号~3号)と微細な研磨剤(平均粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ ~ $30\text{ }\mu\text{m}$:パミス、珪砂等)の組み合わせが特に好適である。

【0031】

[化学的溶解処理 i]

上記の様に機械的粗面化処理を行った後、アルミニウム板の平滑化、均齊化等を目的として、アルミニウム表面をpH11以上、好ましくはpH13以上のアルカリ溶液を用いて化学的エッティング処理を行う。

【0032】

アルミニウム表面を化学的エッティング処理を行う工程を示すと、走行したアルミニウム板をエッティング処理槽に通過させ、同処理槽内で、アルカリ溶液をスプレー噴射によってアルミニウム板の幅方向にわたって均一に処理液(水酸化ナトリウムを主とするエッティング液)をスプレーして表面エッティングを行う。アルミニウム板がエッティング槽を出るとき、ニップロールで板の表面を拭って処理液の槽外への持ち出しを防ぐ。

【0033】

エッティング処理の間に処理液中の水酸化ナトリウム成分は反応により減少し、アルミニウムイオン含量は増加し、また水は蒸発し減少する等処理液の量および成分濃度は変化する。このため、調液タンク内の処理液には水酸化ナトリウム溶液と水の補給が行われるが、増加するアルミニウムイオンを除去しないで補給液によって処理液中のアルミニウムイオンを所定の濃度に保つのは無駄が多い。このため、調液タンク内の処理液の一部を拡散透析槽および析出槽へ循環使用中の処理液の一部を適時に送液し、アルミニウムイオンを系外に除去する。拡散透析槽では、送液された処理液の約70%が水酸化ナトリウム液として回収され、調液タンクに戻される。一方、拡散透析槽で透析によって過飽和のアルミニン酸ソーダ溶液となった透析廃液は、析出槽へ送られる。拡散透析槽では、蒸発した水を

補給するため水を加えることが出来る。析出槽では拡散透析槽からの透析廃液と調液タンクからの処理液を混合して、混合液から過飽和のアルミニン酸ソーダ溶液中の水酸化アルミニウムの種子を核として水酸化アルミニウムを結晶化させる。アルミニウムイオンが除去された水酸化ナトリウム液を主とする処理液と水酸化アルミニウムの結晶との混合物はシックナーへ送られ、結晶化した水酸化アルミニウムはドラムフィルターで離漿し、ホッパーに集められる。一方、水酸化ナトリウム液を主とする処理液は回収液として、調液タンクに戻される。

【0034】

拡散透析を用いた方法以外に、結晶化させる晶析法等を使用してもよい。化学的エッチング処理におけるエッチング量は、 3 g/m^2 以上 25 g/m^2 以下、好みしくは 3 g/m^2 以上 15 g/m^2 以下である。エッチング量が 3 g/m^2 未満では、機械的粗面化処理により形成された凹凸を平滑化できず、後段の電解処理において均一なピットを生成できない。一方、エッチング量が 25 g/m^2 を越えると、前記凹凸が消失してしまう。使用可能なアルカリ溶液として、例えば水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウム等のソーダ塩水溶液、オルトケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、二号ケイ酸ナトリウム、三号ケイ酸ナトリウム等のケイ酸塩水溶液、第一磷酸ナトリウム、第二磷酸ナトリウム、第三磷酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム等の磷酸塩水溶液等を挙げることができる。処理条件としては、アルカリ溶液の濃度 $0.01\% \sim 50$ 重量%、液温 $20^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ 、時間5秒～5分間であり、上記のエッチング量となるように適時選択される。

【0035】

上記アルカリ溶液によりアルミニウム板表面の化学的エッチング処理すると、その表面に不溶解残渣部すなわちスマットが生成する。そこで、後に行われる電解粗面化処理に使用される酸性溶液と同一組成の酸性溶液を用いてスマットを除去する。好みしい処理条件は、液温 $30 \sim 80^\circ\text{C}$ 、時間3秒～3分である。

次いで、この様にして処理されたアルミニウム板に電解粗面化処理を行う。

【0036】

〔電解粗面化処理〕

本発明における電解粗面化処理は、特に限定されないが、特開平11-84675号公報に記載のような、陰極電解処理の前後に酸性溶液中の交番波形電流による第1及び第2の電解処理を行うことが好ましい。陰極電解処理により、アルミニウム板の表面にスマットが生成するとともに、水素ガスが発生してより均一な電解粗面化が可能となる。先ず、酸性溶液中の交番波形電流による第1及び第2の電解粗面化処理について説明する。尚、この電解粗面化処理は、第1の処理と第2の処理とが同一条件であっても、また好ましい処理条件の範囲においてそれぞれ異なっていてもよい。

【0037】

アルミニウム支持体に電解粗面化処理を第1及び第2の電解粗面化処理によって行う工程の一例を示す。アルミニウム支持体を電解粗面化処理する装置としては、アルミニウム支持体の表面を電解粗面化する第1表面側粗面化処理装置、アルミニウム支持体の表面を電解粗面化する第2表面側粗面化処理装置、アルミニウム支持体の裏側面を電解粗面化する裏面側粗面化処理装置からなる。これらの表面側粗面化処理装置及び裏面側粗面化処理装置は、それぞれ、電解槽に交流電源を介して接続された一対の円弧状の主電極が配設されるとともに、主電極の上方に回転自在なドラムロールが配置されている。そして、主電極とドラムロールの間には電解液が充填されている。また、第1表面側粗面化処理装置、第2表面側粗面化処理装置及び裏面側粗面化処理装置の間には、パスロールが配置され、アルミニウム支持体の走行路を形成している。また、第2表面側粗面化処理装置と裏面側粗面化処理装置の間の走行路は、裏面側粗面化処理装置においては表面がドラムロールに接し、裏面が電解液に漬かるように、アルミニウム支持体を反転させる反転走行路となっている。そして、この反転走行路に、電解液アルミニウム支持体に散布するスプレーが複数設けられている。

【0038】

以上のような装置でアルミニウム支持体を製造するには、各粗面化処理装置の主電極に通電するとともにアルミニウム支持体を走行させる。すると、アルミニウム支持体は、その表面側が第1表面側粗面化処理装置及び第2表面側粗面化処

理装置で連続して粗面化される。表面側が粗面化処理されたアルミニウム支持体は、反転走行路を通って、表面側が裏面側粗面化処理装置のドラムロールに接し、かつ裏面側が電解液に浸されるように、反転された状態で裏面側粗面化処理装置に送られる。そして、この反転走行路を走行中に、スプレーから電解液を散布してアルミニウム支持体を常に濡れた状態にする。

【0039】

この電解粗面化処理は、例えば特公昭48-28123号公報、英國特許896563号明細書に記載されている電気化学的グレイン法に従うことができる。この電解グレイニングは正弦波形の交流電流を用いるものであるが、特開昭52-58602号公報に記載されているような特殊な波形を用いて行ってもよい。また、特開平3-79799号公報に記載の波形を用いることもできる。また、特開昭55-158298、特開昭56-28898、特開昭52-58602、特開昭52-152302、特開昭54-85802、特開昭60-190392、特開昭58-120531、特開昭63-176187各号公報、特開平1-5889、特開平1-280590、特開平1-118489、特開平1-148592、特開平1-178496、特開平1-188315、特開平1-154797、特開平2-235794、特開平3-260100、特開平3-253600、特開平4-72079、特開平4-72098、特開平3-267400、特開平1-141094各号公報に記載の方法も適用できる。また周波数としては、前述の他に、電解コンデンサーにて提案されているものも使用できる。例えば、米国特許4276129、同4676879号明細書等である。

【0040】

電解液である酸性溶液としては、硝酸、塩酸等の他、米国特許4671859、同466576、同4661219、同4618405、同462628、同4600482、同4566960、同4566958、同4566959、同4416972、同4374710、同4336113、同4184932各号明細書等の電解液も使用できる。酸性溶液の濃度は0.5~2.5重量%が好ましいが、上記のスマット除去処理での使用を考慮すると、0.7~2.0重量%が特に好ましい。また、液温は20~80℃、特に30~60℃が好ましい。

【0041】

電解槽、電源としては、色々提案されているが、米国特許4 2 0 3 6 3 7号明細書、特開昭5 6 - 1 2 3 4 0 0、特開昭5 7 - 5 9 7 7 0、特開昭5 3 - 1 2 7 3 8、特開昭5 3 - 3 2 8 2 1、特開昭5 3 - 3 2 8 2 2、特開昭5 3 - 3 2 8 2 3、特開昭5 5 - 1 2 2 8 9 6、特開昭5 5 - 1 3 2 8 8 4、特開昭6 2 - 1 2 7 5 0 0、特開平1 - 5 2 1 0 0、特開平1 - 5 2 0 9 8、特開昭6 0 - 6 7 7 0 0、特開平1 - 2 3 0 8 0 0、特開平3 - 2 5 7 1 9 9各号公報等に記載のものがある。また、上述した特許以外にも、色々提案されている。例えば、特開昭5 2 - 5 8 6 0 2、特開昭5 2 - 1 5 2 3 0 2、特開昭5 3 - 1 2 7 3 8、特開昭5 3 - 1 2 7 3 9、特開昭5 3 - 3 2 8 2 1、特開昭5 3 - 3 2 8 2 2、特開昭5 3 - 3 2 8 3 3、特開昭5 3 - 3 2 8 2 4、特開昭5 3 - 3 2 8 2 5、特開昭5 4 - 8 5 8 0 2、特開昭5 5 - 1 2 2 8 9 6、特開昭5 5 - 1 3 2 8 8 4、特公昭4 8 - 2 8 1 2 3、特公昭5 1 - 7 0 8 1、特開昭5 2 - 1 3 3 8 3 8、特開昭5 2 - 1 3 3 8 4 0、特開昭5 2 - 1 3 3 8 4 4、特開昭5 2 - 1 3 3 8 4 5、特開昭5 3 - 1 4 9 1 3 5、特開昭5 4 - 1 4 6 2 3 4各号公報に記載のもの等ももちろん適用できる。

【0042】

この電解処理は、陽極電気量 $30 \sim 400\text{C}/\text{dm}^2$ 、好ましくは $50 \sim 200\text{C}/\text{dm}^2$ で行われる。陽極電気量が $30\text{C}/\text{dm}^2$ 未満では、均一なピットが生成されず、一方 $400\text{C}/\text{dm}^2$ を越えるとピットが大きくなりすぎる。

【0043】

上記第1及び第2の電解粗面化処理の間に、アルミニウム板は陰極電解処理が施される。この陰極電解処理により、アルミニウム板表面にスマットが生成するとともに、水素ガスが発生してより均一な電解粗面化が可能となる。この陰極電解処理は、酸性溶液中で陰極電気量 $3 \sim 80\text{C}/\text{dm}^2$ 、好ましくは $5 \sim 30\text{C}/\text{dm}^2$ で行われる。陰極電気量が $3\text{C}/\text{dm}^2$ 未満では、スマット付着量が不足し、一方 $80\text{C}/\text{dm}^2$ を越えると、スマット付着量が過剰となり好ましくない。また、電解液は上記第1及び第2の電解粗面化処理で使用する溶液と同一でも異なっていてもよい。

【0044】

[化学的溶解処理 i i]

前記電解粗面化処理の後、アルミニウム板を pH 1.1 以上のアルカリ溶液を用いて第2の化学的エッチング処理を行う。この第2の化学的エッチング処理に使用される pH 1.1 以上のアルカリ溶液は、上記第1の化学的エッチング処理で使用されるアルカリ溶液と同一で構わないし、異なるアルカリ溶液を用いてもよい。但し、エッティング量は第1の化学的エッティング処理とは異なり、0.1~8 g/m²、好ましくは0.2~3.0 g/m²、更に好ましくは0.5~1.5 g/m²である。エッティング量が0.1 g/m²未満では、電解処理によって得られたピット端部を平滑化できず、一方8 g/m²を越えるとピットが消失する。

【0045】

上記の化学的エッティング処理によりスマットが生成するため、アルミニウム板は、硫酸を主体とする溶液を用いてスマットの除去を行う。ここで、硫酸を主体とする溶液とは、硫酸単独溶液の他、磷酸、硝酸、クロム酸、塩酸等を適宜混合してなる混合溶液である。この硫酸を主体とする溶液を用いるスマット除去は、例えば特開昭53-12739号公報を参照することができる。また、アルカリ処理を組み合わせてもよく、例えば特開昭56-51388号公報を参照することができる。更に、特開昭60-8091、特開昭63-176188、特開平1-38291、特開平1-127389、特開平1-188699、特開平3-177600、特開平3-126891、特開平3-191100各号公報等に記載された方法を併用することもできる。

【0046】

[陽極酸化処理]

次いで、アルミニウム板の表面に、陽極酸化皮膜を形成する。アルミニウム板の表面を陽極酸化処理する工程の一例を示す。アルミニウム板は、搬送され、電解液が貯溜された給電槽内で、給電電極によって(+)に荷電される。そして、アルミニウム板は、電解処理槽に向けて搬送される。次いで、アルミニウム板は、電解電極によって(-)に荷電されることにより、その表面に陽極酸化皮膜が形成され、電解処理槽を出たアルミニウム板は後工程に搬送される。給電電極と

電解電極とは、直流電源に接続されている。このような陽極酸化処理装置を使用して、硫酸濃度50～300g／リットルで、アルミニウム濃度5重量%以下の溶液中で、アルミニウム板を陽極として通電して陽極酸化膜を形成することができる。前記溶液には磷酸、クロム酸、しゅう酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸等を配合してもよい。形成される酸化皮膜量は、1.0～5.0g/m²、特に1.5～4.0g/m²であることが好ましい。陽極酸化の処理条件は、使用される電解液によって種々変化するので、一概にいえないが一般的には、電解液の濃度が1～80重量%、液温5～70℃、電流密度0.5～60A/dm²、電圧1～100V、電解時間15秒～50分の範囲であり、上記のポア構造となるように調整される。

【0047】

例えば、電解液の種類が同じであれば、電解によって生成するポアのポア径は電解電圧に比例する事が知られている。その性質を利用して電解電圧を徐々に上昇させていく事で、底部分の拡がったポアが生成する。

また、電解液の種類を変えると大きくポア径が変化する事が知られていて、大まかに言えば、硫酸電解液でのポア径<ショウ酸電解液でのポア径<リン酸電解液でのポア径である。従って、電解液を交換して、2回処理したり、また、処理装置を2連、3連に繋げて、2、3段に連続して処理を行って、陽極酸化皮膜構造にする事が可能である。

本発明では、特に、リン酸電解液を使用して、電解電圧を上げていく方法と、1段目を硫酸、2段目をリン酸にする方法によって、陽極酸化皮膜の表面口部のポア径を維持したまま、底部のポアが大きい皮膜を得て、評価をおこなったが、これらの生成方法に限定されるものではない。

【0048】

《陽極酸化皮膜量の決定方法》

陽極酸化皮膜量は与える電気量に比例する。電気量は下記式1の関係がある。

【0049】

$$\text{電気量 [クーロン/m}^2] = \text{電流 [A/m}^2] \times \text{処理時間 [秒]} \quad \text{式1}$$

【0050】

従って、定電流法の場合には、処理時間を見て、電解し、JIS-H8680-7（皮膜重量法）にて皮膜量を測定し、検量線を作成する事で、望みの皮膜量に対応した処理時間を決定する事が可能である。

しかし、JIS-H8680-7（皮膜重量法）はクロム酸水溶液などの劇薬を沸騰させて使用する為、不安全な上、手間がかかる。そこで、簡便には蛍光X線分析装置で代用する事が可能である。即ち、検量線試料の一部を皮膜量はJIS-H8680-7（皮膜重量法）にて測定し、一部を蛍光X線分析法（R_hのL_α線コンプトン散乱線）で散乱強度を実測して、検量線を作成し、皮膜量を測定する事ができる。本明細書の実施例サンプルは通常の硫酸を用いた陽極酸化処理皮膜（170g／リットル、33℃、5A/dm²）で処理時間を見て検量線試料とし、蛍光X線分析法で所望の皮膜量になるように電解処理時間を調整した。

なお、簡略化のため、電解液の種類がリン酸等に変わっても、検量線は代えずに、硫酸を用いて作成した検量線を使用した。

【0051】

《陽極酸化皮膜のポアの表面口部径と内部最大径の測定方法》

陽極酸化皮膜のポアの口部径と内部最大径の測定の為の皮膜構造の観察には、高分解能型TEM（透過型電子顕微鏡）または、超高分解能型SEM（走査型電子顕微鏡）を使用する事ができる。TEMによる観察は、ミクロトームという装置を使用して超薄切片を切り出して、観察する必要があるので、非常に手間がかかる。そこで、通常は、超高分解能型SEMを使用するのが望ましい。本明細書の実施例および比較例では、日立S-900を使用した。

陽極酸化皮膜のポアの口部径は、12Vという比較的低加速電圧で、導電性を付与する蒸着処理等を施す事無しに、表面を5～20万倍の倍率で観察し、50個のポアを無作為抽出して平均値を使用した。標準偏差誤差は±10%以下であった。また、陽極酸化皮膜のポアの内部最大径は、陽極酸化処理済みのアルミニウム板を折り曲げて、折り曲げた際に発生したひび割れ部分の側面（通称破断面）を超高速分解能型SEM（日立S-900）を使用し、観察した。12Vという比較的低加速電圧で、導電性を付与する蒸着処理等を施す事無しに、陽極酸化皮

膜の破断面の底部分を適当な倍率で観察し、50個のポアを無作為抽出して平均値を使用した。標準偏差誤差は±10%以下であった。

【0052】

[封孔処理]

封孔処理とは、多孔質の陽極酸化皮膜の穴を金属酸化物、水酸化物または塩等で塞ぐ処理である。

代表的な封孔処理方法としては、ケイ酸ソーダやケイ酸カリウム等の水ガラスを希釈し、塗布または浸漬後乾燥させる方法や、蒸気、熱水に封孔剤と呼ばれる薬品を適量添加した、封孔処理液を浸漬、スプレー等の方法によって曝露することで、封孔皮膜を形成させる方法がある。

【0053】

封孔剤の代表的なものとしては、フッ化ナトリウム、フッ化カルシウム、フッ化カリウム、フッ化マグネシウム、フッ化バリウム、フッ化クロム、フッ化リチウム、フッ化マンガン、フッ化ニッケル、フッ化鉄、フッ化リン酸、フッ化リン酸アンモニウム、フッ化アルミニン酸カリウム、ヘキサフルオロジルコニウムナトリウム、ヘキサフルオロチタン酸ナトリウム、ヘキサフルオロチタン酸カリウム、ヘキサフルオロジルコニウム水素酸、ヘキサフルオロチタン水素酸、ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム、ヘキサフルオロ珪酸などが挙げられ、これらの単独あるいは二種以上を混合して用いることができる。これらの中でフッ化ナトリウム、フッ化カリウムが特に好ましい。上記無機フッ素化合物の処理液における濃度は0.1~40重量%の範囲が適当であり、好ましくは0.1~10重量%である。1重量%以上では、比較的大きな粒子が生成し、目的効果が得られず、40重量%を超えると、粒子径が小さくなりすぎたり、アルミニウム板をエッチングし易くなるので好ましくない。

【0054】

上記無機フッ素化合物を含有する処理液に、粒子の生成を妨げず、アルミニウム板をエッチングさせない他のリン化合物を含ませる。例えば、リン酸、およびこれらのアルミニウム塩、アンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、亜鉛塩、マグネシウム塩、リチウム塩などが挙げられる。

【0055】

具体的には、例えば、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、リン酸アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸一アンモニウム、リン酸一カリウム、リン酸一ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸カルシウム、リン酸水素アンモニウムナトリウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸水素マグネシウム、リン酸マグネシウム、リン酸第一鉄、リン酸第二鉄、リン酸二水素ナトリウム、リン酸ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸鉛、リン酸二アンモニウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸リチウム、リンタングステン酸、リンタングステン酸アンモニウム、リン酸タングステン酸ナトリウム、リンモリブデン酸アンモニウム、リンモリブデン酸ナトリウムが挙げられる。また、亜リン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、アミノエチルホスホン酸、フェニルホスホン酸等のホスホン酸類を挙げることができる。好ましくはリン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム等が挙げられる。これらは、1種または2種以上を含有させてもよい。

【0056】

上記化合物を処理液に加える場合の濃度としては、50重量%未満が適当であり、50重量%を超えると、溶解しなくなったり、好ましい粒径の粒子の生成を妨げたり、アルミニウム板の裏面あるいは表面の陽極酸化皮膜をエッティングするようになるので好ましくない。望ましくは10重量%前後である。

処理方法としては、浸漬方法、噴霧方法、スプレー方法、塗布方法などが適当である。処理温度は60～100℃、処理時間は30～300秒間の範囲が適当であり、pHは1.0～6.5であることが望ましい。このような処理をしている時に、直流あるいは交流の電流を流し、陽極酸化と同様な方法でアルミニウム板を処理することもでき、この場合には処理時間を短縮させることもできる。また、処理濃度を高くしたり、処理時間を長くすると、生成物が、多すぎて、印刷の際に、汚れの原因となり、好ましくない。このように処理されたアルミニウム支持体は、通常、水洗を行うが、必要により表面をさらに処理することもできる。

さらに好適な表面処理として、リン酸、およびアンモニウム塩あるいはアルカリ金属塩の水溶液による処理、さらに、例えば、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、ポリビニルホスホン酸、等の水溶性化合物からなる下塗り層を設ける処理、ハレーション防止用の染料または顔料を下塗りする処理などが挙げられる。

また、50℃以上の熱湯および／または熱風処理や水蒸気処理により、上記粒状生成物をより強固にアルミニウム支持体に付着させる方法が望ましい。

【0057】

封孔処理としては、蒸気雰囲気中に10秒～30秒間さらす封孔処理、または、0.1wt%NaF／10wt%NaH₂PO₄水溶液(純水を使用)を90℃～100℃の状態で10～30秒間浸漬する処理が望ましい。

封孔量の最適な状態は《陽極酸化皮膜のポアの表面口部径と内部最大径の測定方法》で述べた陽極酸化皮膜の表面口部径の観察方法を用いて、観察を行い、表面口部が観察されず、花弁状、針状突起物等が観察されず、ほぼ、平坦な様子である事が望ましい。

【0058】

上記の処理を行った金属支持体の表面は、中心線平均粗さ(Ra)が0.1～0.5μmであり、又平均粗さ(Rz)が1.0～5.0μmであることが好ましい。Raが0.5μmを超えると、画像形成層との密着性は改善するものの、レーザー露光による画像形成の際に、凹部分に画像形成層が残留し易いため、レーザー照射強度を上げる必要が生じ、感度低下要因となってしまう上、画像形成層と金属支持体の界面での反射光が乱反射する為、網点が太ることで、解像度が低下する要因になる。

【0059】

《表面粗さ計によるRaの計測方法》

中心線表面粗さ(JIS-B0601-1970)は、0.1～0.5μmが望ましい。機械的粗面化、化学的エッティング、デスマット処理を経た後の中心線表面粗さに対して、それに電気化学的粗面化、化学的エッティング、デスマット処理を加えた時の中心線表面粗さが0.9～1.5倍とする事が好ましい。

【0060】

[画像形成層]

本発明の平版印刷版用原版の画像形成層は、光熱変換剤を含有するものであり、以下の3タイプに分類される。

タイプI：熱によって、溶融除去（アブレーション）して、最上層の画像形成可能な層のレーザー照射部分が空中に飛散し、最上層側に金属層が出現する。（アブレーションポジ）

タイプII：最上層の画像形成可能な層が熱によって分解、軟化する等して、現像液に対して可溶な性質に変化したり、膜強度が著しく劣化し、その後、現像工程で、レーザー照射部が除去される。（サーマルポジ）

タイプIII：最上層の画像形成可能な層が熱によって重合、硬化する等して、現像液に対して不溶な性質に変化したり、膜強度が著しく強化し、その後、現像工程で、レーザー未照射部が除去される。（サーマルネガ）

タイプIV：最上層の画像形成可能な層が熱によって重合、硬化する等して膜強度が著しく強化し、一方レーザー未照射部は、水または擦り等により容易に除去される。（機上現像型サーマルネガ）

【0061】

[アブレーションポジ型画像形成層]

タイプI型の具体例としては、無機物では、金属としてCr、Ti、活字合金として知られているPb-Sb-Snの3元合金等の疎水性を有する材料や、石炭、木炭、ダイヤモンド、DLC（ダイヤモンドライクコーティング）、グラファイト、クラッシーカーボン等の炭素類、酸化物、チッ化物、ケイ化物、炭化物などである。また、単体のみではなく混合物でも良い。

【0062】

上記の具体例としては、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、酸化バナジウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化クロムなどが挙げられる。また、チッ化アルミニウム、チッ化珪素、チッ化チタン、チッ化ジルコニウム、チッ化ハフニウム、チッ化バナジウム、チッ化ニオブ、チッ化タンタル、チッ化モリブデン、チ

チ化タングステン、チッ化クロム、チッ化珪素、チッ化ホウ素などが挙げられる。また、ケイ化チタン、ケイ化ジルコニウム、ケイ化ハフニウム、ケイ化バナジウム、ケイ化ニオブ、ケイ化タンタル、ケイ化モリブデン、ケイ化タングステン、ケイ化クロムなどが挙げられる。また、ホウ化チタン、ホウ化ジルコニウム、ホウ化ハフニウム、ホウ化バナジウム、ホウ化ニオブ、ホウ化タンタル、ホウ化モリブデン、ホウ化タングステン、ホウ化クロムなどが挙げられる。また、炭化アルミニウム、炭化珪素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、炭化ハフニウム、炭化バナジウム、炭化ニオブ、炭化タンタル、炭化モリブデン、炭化タングステン、炭化クロムなどが挙げられる。

【0063】

これらの無機物は、無機物の中でもYAGレーザーやLDレーザー等の760～1064nmの波長の光の吸収率が高いので、熱によって画像形成可能な層がアブレーションして、剥離する材料である。

中でも親インキ性を示す、Cr、Ti、Pb-Sb-Sn、ダイヤモンド、 DLC、 TiO_2 、 $BaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 Si_3N_4 、 SiC 等が望ましい。画像形成可能な層として形成するには蒸着、CVD、ゾルゲル法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、拡散法、電着法、メッキ法などを適宜用いることができる。

また、アブレーション後に、一般的に行われているように、物理的にブラシ等で搔き取ったりする工程を併用し、残留物を除去してもよい。

【0064】

有機物の具体例としては、親インキ性のポリマーとして一般に知られている、PMMA（ポリメチルメタアクリレート）、EMA-ステレン、ポリスチレン、ノボラックがある。これらのポリマーは書き込み用レーザーの波長（760～1064nm）の波長の光の吸収率が低いので、適当な光熱変換材料を、溶解、分散または混合する必要がある。光熱変換材料としては一般に市販されている各種のYAG、LDレーザーの波長の光吸收色素Cyabsorb IR-165（American Cyanamid）、Epolight III-117、Epolight III-130、Epolight III-180等が使用可能であ

り、また、タイプIの無機物の具体例に記載した各種無機物を粉末としてポリマーに分散、混合してもよい。また、画像形成層と支持体との密着力を向上させる為、各種下塗り剤を塗布しても良い。

【0065】

〔サーマルポジ型画像形成層〕

タイプIIのサーマルポジ型画像形成層は、少なくとも、熱によってアルカリ可溶性となる高分子化合物と後に詳述する光熱変換剤とを含有する。

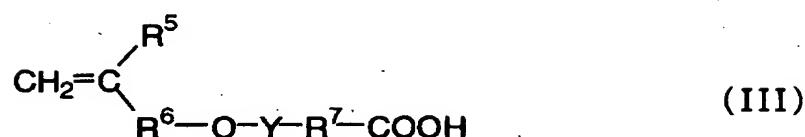
サーマルポジ型画像形成層に用いられる、熱によってアルカリ可溶性となる高分子化合物としては、フェノール性水酸基やカルボキシ基等の酸基を有する樹脂が挙げられる。フェノール性水酸基を有する樹脂としてはレゾール型フェノール樹脂、ノボラック型フェノール樹脂などが挙げられるが、そのなかでもノボラック樹脂が好ましい。本発明に好適に使用できるノボラック樹脂としては、例えば、フェノールホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、p-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、o-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、m-/p-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール/クレゾール(m-, p-, o-及びm-/p-, m-/o-, o-/p-混合のいずれでもよい)混合ホルムアルデヒド樹脂のようなクレゾールホルムアルデヒド樹脂等が挙げられる。レゾール型のフェノール樹脂類も好適に用いられ、フェノール/クレゾール(m-, p-, o-及びm-/p-, m-/o-, o-/p-混合のいずれでもよい)混合ホルムアルデヒド樹脂が好ましく、特に特開昭61-217034号公報に記載されているフェノール樹脂類が好ましい。

【0066】

その他の、熱によってアルカリ可溶性となる高分子化合物としては、例えばカルボキシ基を含む共重合体が挙げられる。例えば、1分子中にカルボキシ基(COOH基)と重合可能な不飽和結合を少なくとも1つ以上有するモノマーとの共重合体が好ましい。カルボキシ基を有するモノマーとしてはメタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸等が挙げられるが、それ以外にも以下の一般式(I)～(III)に示すようなモノマーも好適に用いられる。

【0067】

【化1】



【0068】

R^1 、 R^3 、 R^5 は水素、又はメチル基を、 R^2 、 R^4 、 R^6 、 R^7 はそれぞれ置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、又はアラルキレン基を表し、 X は $-\text{O}-$ 又は $-\text{NR}^8-$ を表し、 Y は単結合又は $-\text{CO}-$ 基を表す。 R^8 は水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。具体的には $\text{N}-$ (4-カルボキシフェニル)-メタクリルアミド、 $\text{N}-$ (2-カルボキシフェニル)-アクリルアミド、 $\text{N}-$ (4-クロロ-2-カルボキシフェニル)-メタクリルアミド、4-カルボキシフェニルエチルメタクリート、4-カルボキシスチレン、2-カルボキシフェニロキシエチルアクリレート等が挙げられる。

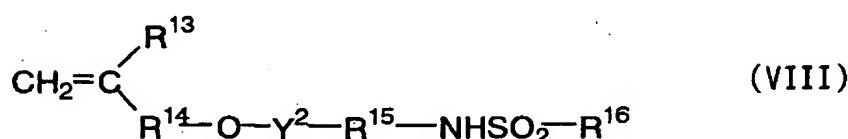
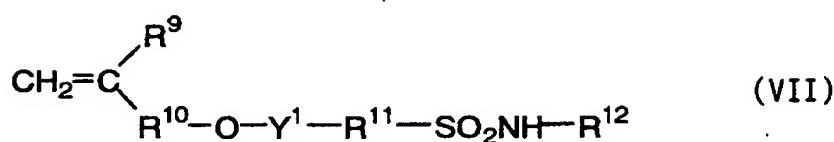
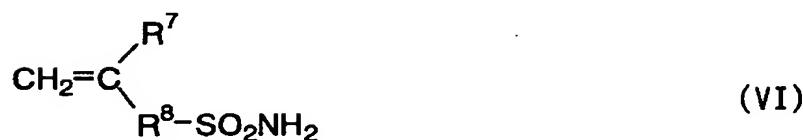
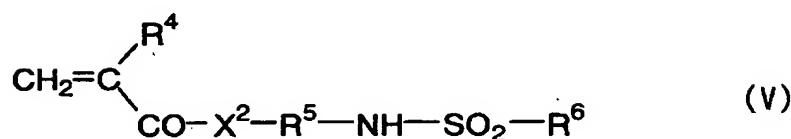
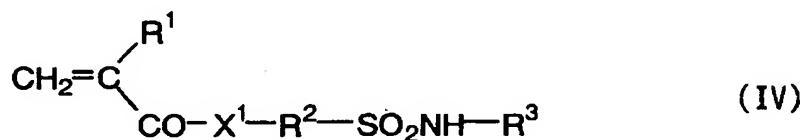
【0069】

上記のカルボキシ基を有するモノマー以外の高分子化合物に、熱によってアルカリ可溶性となる性質を付与するモノマーとしては、1分子中に、窒素原子上に少なくとも1つの水素原子が結合したスルホンアミド基と、重合可能な不飽和結

合をそれぞれ1つ以上有する低分子化合物からなるモノマーが好ましい。その中でも、アクリロイル基、アリル基又はビニロキシ基と、無置換或いはモノ置換アミノスルホニル基又は置換スルホニルアミノ基とを有する低分子化合物からなるモノマーが好ましい。このような化合物としては、例えば、下記一般式(IV)～(VIII)で示される化合物が挙げられる。

【0070】

【化2】



【0071】

式中、 X^1 、 X^2 はそれぞれ $-O-$ 又は $-NR^{17}-$ を表す。 R^1 、 R^4 はそれぞれ水素原子又は $-CH_3$ を表す。 R^2 、 R^5 、 R^8 、 R^{11} 、 R^{15} はそれぞれ置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。 R^3 、 R^{17} 、 R^{12} は水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。また、 R^6 、 R^{16} は、置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。 R^7 、 R^9 、 R^{13} は、水素原子又は $-CH_3$ を表す。 R^{10} 、 R^{14} はそれぞれ単結合又は置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。 Y^1 、 Y^2 はそれぞれ単結合又は $-CO-$ を表す。

具体的には、m-アミノスルホニルフェニルメタクリレート、N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-(p-トルエンスルホニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0072】

また上記(IV)～(VIII)以外の他のモノマーとしては、1分子中に、 $-CO-NH-SO_2-$ で表される活性イミノ基と、重合可能な不飽和結合をそれぞれ1つ以上有する低分子化合物からなるモノマーも好ましい。このような化合物としては、具体的には、N-(m-アミノスルホニル)メタクリルアミド、N-(p-アミノスルホニル)メタクリルアミド、N-(p-トルエンスルホニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。また、フェノール性水酸基を有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル又はヒドロキシスチレンからなるモノマーも他のモノマーとして好ましく用いられる。このような化合物としては、具体的にはN-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、o-、m-、p-ヒドロキシフェニルアクリレート、o-、m-、p-ヒドロキシスチレン等が挙げられる。

【0073】

上記モノマーの共重合成分としては、例えば、下記(1)～(11)に挙げるモノマーを用いることができ、下記モノマーを2成分以上含んでもよい。

(1) 例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート又は2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類及びメタクリル酸エステル類。

(2) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸2-クロロエチル、グリジルアクリレート、N-ジメチルアミノエチルアクリレート等のアルキルアクリレート。

(3) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、グリジルメタクリレート、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート等のアルキルメタクリレート。

(4) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド等のアクリルアミドもしくはメタクリルアミド。

【0074】

(5) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。

(6) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

(7) スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類。

(8) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

(9) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類。

(10) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(11) マレイミド、N-アクリロイルアクリルアミド、N-アセチルメタクリルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

【0075】

これらの熱によってアルカリ可溶性となる高分子化合物の重量平均分子量は500～200,000、数平均分子量は200～60,000であることが好ましい。熱によってアルカリ可溶性となる高分子化合物は単独で又は2種類以上を組み合わせて使用してもよく、サーマルポジ型画像形成層全固形分中5～99重量%、好ましくは10～95重量%、特に好ましくは20～90重量%の添加量で用いられる。添加量が5重量%未満であると画像形成層の耐久性が悪化し、また、99重量%を越えると感度、耐久性の両面で好ましくない。

サーマルポジ型画像形成層には、上記、熱によってアルカリ可溶性となる高分子化合物の他に、バインダーが好適に添加される。バインダーとしては、ウレタン樹脂が挙げられ、中でも、カルボキシ基或いはスルホンアミド基を有するウレタン樹脂が好ましい。即ち、本発明に好適に使用されるポリウレタン樹脂は、ジイソシアート化合物と、N上に少なくとも1つのH原子が結合したスルホンアミド基を含有するジオール化合物との反応生成物を基本骨格とするポリウレタン樹脂である。

【0076】

本発明で好適に使用されるジイソシアート化合物としては、2,4-トリレンジイソシアート、2,4-トリレンジイソシアートの二量体、2,6-トリレンジイソシアート、p-キシリレンジイソシアート、m-キシリレンジイソシアート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアート、1,5-ナフチレンジイソシアート、3,3'-ジメチルビフェニル-4,4'-ジイソシアート等の芳香族ジイソシアート化合物；ヘキサメチレンジイソシアート

、トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、リジンジイソシアナート、ダイマー酸ジイソシアナート等の如き脂肪酸ジイソシアナート化合物；イソホロンジイソシアナート、4, 4' - メチレンビス（シクロヘキシリソシアナート）、メチルシクロヘキサン-2, 4（又は2, 6）ジイソシアナート、1, 3-（イソシアナートメチル）シクロヘキサン等の脂環族ジイソシアナート化合物；1, 3-ブチレングリコール1モルとトリレンジイソシアナート2モルとの付加体等のジオールとジイソシアナートとの反応物であるジイソシアナート化合物等が挙げられる。

【0077】

また、N上に少なくとも1つのH原子が結合したスルホンアミド基を含有するジオール化合物としては、p-（1, 1-ジヒドロキシメチルエチルカルボニルアミノ）ベンゼンスルホンアミド、p-（1, 1-ジヒドロキシメチルカルボニルアミノ）ベンゼンスルホンアミドのN-エチル体、N-（m-メチルスルホニルアミノフェニル）-2, 2-ジヒドロキシメチルプロパンアミド、N-（p-メチルスルホニルアミノフェニル）-2, 2-ジヒドロキシメチルプロパンアミド、N-（m-エチルスルホニルアミノフェニル）-2, 2-ジヒドロキシメチルプロパンアミド、N-（p-エチルスルホニルアミノフェニル）-2, 2-ジヒドロキシエチルアミノカルボニル）エチル）メタンスルホンアミド、N-（2, 2-（ジヒドロキシエチルアミノカルボニル）エチルベンゼンスルホンアミド、N-（2, 2-（ジヒドロキシエチルアミノカルボニル）エチル-p-トルエンスルホンアミド等が挙げられる。

【0078】

これらのスルホンアミド基を含有するジオール化合物は、単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。また更に、スルホンアミド基を有さず、イソシアナートと反応しない他の置換基を有していてもよいジオール化合物をスルホンアミド基を有するジオール化合物と併用することもできる。このようなジオール化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレ

シグリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 6-ヘキサンジオール、2-ブチル-1, 4-ジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペントタンジオール、1, 4-ビス- β -ヒドロキシエトキシシクロヘキサン、シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加体、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加体、ビスフェノールFのエチレンオキサイド付加体、ビスフェノールFのプロピレンオキサイド付加体、水添ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加体、水添ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加体、ヒドロキノンジヒドロキシエチルエーテル、p-キシリレングリコール、ジヒドロキシエチルスルホン、ビス(2-ヒドロキシエチル)-2, 4-トリレンジカルバメート、2, 4-トリレン-ビス(2-ヒドロキシエチルカルバミド)、ビス(2-ヒドロキシエチル)-m-キシリレンジカルバメート、ビス(2-ヒドロキシエチル)イソフタレート、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、2, 2-ビス(2-ヒドロキシエチル)プロピオン酸、2, 2-ビス(3-ヒドロキシプロピル)プロピオン酸、ビス(ヒドロキシメチル)酢酸、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸、4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン酸、酒石酸等が挙げられる。

【0079】

本発明に使用可能なポリウレタン樹脂は上記ジイソシアナート化合物及びジオール化合物を非プロトン性溶媒中、それぞれの反応性に応じた活性の公知な触媒を添加し、加熱することにより合成される。使用するジイソシアナート及びジオール化合物のモル比は好ましくは0.8:1~1.2:1、より好ましくは0.85:1.1~1.1:1であり、ポリマー末端にイソシアネート基が残存した場合、この末端をアルコール類又はアミン類等で処理することにより、最終的にイソシアナート基が残存しないポリウレタン樹脂が合成される。

本発明に使用可能なウレタン樹脂の重量平均分子量は2,000以上が好ましく、より好ましくは5,000~30万である。また、数平均分子量は1,000以上が好ましく、より好ましくは2,000~25万の範囲である。また多分

散度（重量平均分子量／数平均分子量）は1以上が好ましく、より好ましくは1.1～1.0の範囲である。

また、本発明に使用可能なバインダー中には、未反応の单量体が含まれていてもよい。この場合、单量体のバインダー中に占める割合は15重量%以下が望ましい。以上挙げたバインダーは単独でも用いることができるが、1種以上混合することも好ましい。中でもノボラック樹脂と他に挙げたバインダーを混合して用いることが好ましい。

【0080】

本発明のサーマルポジ型画像形成層には、更に必要に応じて、種々の添加剤を添加することができる。例えばオニウム塩、オキノンジアジド化合物、芳香族スルホン化合物、芳香族スルホン酸エステル化合物等の熱分解性であり、分解しない状態では、熱によってアルカリ可溶性となる高分子化合物の溶解性を実質的に低下させる物質を併用することは、画像部の現像液への溶解阻止性の向上を図る点では、好ましい。オニウム塩としてはジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等を挙げる事ができる。

【0081】

本発明において用いられるオニウム塩として、好適なものとしては、例えば S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387(1974)、T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423(1980)、特開平5-158230号公報に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、特開平3-140140号公報に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, Macromolecules, 17, 2468(1984)、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150848号、特開平2-296514号に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, Polymer J. 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al. J. Org. Chem., 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 178

9 (1984)、J. V. Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 14(5), 1141 (1981)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1979)、欧洲特許第370,693号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同3,902,114号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、独国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979)に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)に記載のアルソニウム塩等が挙げられる。

【0082】

本発明において、ジアゾニウム塩が特に好ましい。また、特に好適なジアゾニウム塩としては特開平5-158230号公報記載のものが挙げられる。

好適なキノンジアジド類としては、o-キノンジアジド化合物を挙げができる。本発明に用いられるo-キノンジアジド化合物は、少なくとも1個のo-キノンジアジド基を有する化合物で、熱分解によりアルカリ可溶性を増すものであり、種々の構造の化合物を用いることができる。つまり、o-キノンジアジドは熱分解によりバインダーの溶解抑制能を失うことと、o-キノンジアジド自身がアルカリ可溶性の物質に変化することの両方の効果により感材系の溶解性を助ける。本発明に用いられるo-キノンジアジド化合物としては、例えば、J.コーパー著「ライトーセンシティブ・システムズ」(John Wiley & Sons. Inc.)第339~352頁に記載の化合物が使用できるが、特に種々の芳香族ポリヒドロキシ化合物あるいは芳香族アミノ化合物と反応させたo-キノンジアジドのスルホン酸エステルまたはスルホン酸アミドが好適である。また、特公昭43-28403号公報に記載されているようなベンゾキノン(1, 2)-ジアジドスルホン酸クロライドまたはナフトキノン-(1, 2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステル、米国特許第3,046,120号および同第3,188,210号に記載されているベンゾキノン-(1, 2)-ジアジドスルホン酸クロライドまたはナフトキノン-(1, 2)-ジアジド-5-スルホン酸

クロライドとフェノールーホルムアルデヒド樹脂とのエステルも好適に使用される。

【0083】

さらにナフトキノン-（1，2）-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとフェノールホルムアルデヒド樹脂あるいはクレゾールーホルムアルデヒド樹脂とのエステル、ナフトキノン-（1，2）-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとピロガロールーアセトン樹脂とのエステルも同様に好適に使用される。その他の有用なo-キノンジアジド化合物としては、数多くの特許に報告され知られている。例えば特開昭47-5303号、特開昭48-63802号、特開昭48-63803号、特開昭48-96575号、特開昭49-38701号、特開昭48-13354号、特公昭41-11222号、特公昭45-9610号、特公昭49-17481号、米国特許第2,797,213号、同第3,454,400号、同第3,544,323号、同第3,573,917号、同第3,674,495号、同第3,785,825号、英國特許第1,227,602号、同第1,251,345号、同第1,267,005号、同第1,329,888号、同第1,330,932号、ドイツ特許第854,890号などの各明細書中に記載されているものを挙げることができる。

o-キノンジアジド化合物の添加量は、好ましくはサーマルポジ型画像形成層全固体に対し、1～50重量%、更に好ましくは5～30重量%、特に好ましくは10～30重量%の範囲である。これらの化合物は単一で使用できるが、数種の混合物として使用してもよい。

【0084】

オニウム塩の対イオンとしては、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロー-0-トルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2,4,6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-ブロモベンゼンスルホン酸、2-フルオロカプリルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルベンゼンスルホン酸及びパラトルエンスルホン酸等を挙げることができる。これらの中でも特に六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸や2,5-ジメチルベンゼンスルホン

酸のごときアルキル芳香族スルホン酸が好適である。

○-キノンジアジド化合物以外の添加剤の添加量は、サーマルポジ型画像形成層全固形分に対し、好ましくは1～50重量%、更に好ましくは5～30重量%、特に好ましくは10～30重量%である。

【0085】

更に感度を向上させる目的で、環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類を併用することもできる。環状酸無水物としては、米国特許第4, 115, 128号明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3, 6-エンドオキシ-△4-テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、 α -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸等が使用できる。フェノール類としては、ビスフェノールA、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4, 4', 4''-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4, 4', 3'', 4''-テトラヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニルメタン等が挙げられる。更に、有機酸類としては、特開昭60-88942号、特開平2-96755号公報等に記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン酸エステル類及びカルボン酸類等があり、具体的には、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3, 4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸、アスコルビン酸等が挙げられる。

【0086】

上記の環状酸無水物、フェノール類及び有機酸類の画像形成層中に占める割合は、0.05～20重量%が好ましく、より好ましくは0.1～1.5重量%、最も好ましくは0.1～1.0重量%である。また、本発明における画像形成層中に

は、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。

【0087】

非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。両面活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN-テトラデシル-N, N-ベタイン型(例えば、商品名アモーゲンK、第一工業(株)製)等が挙げられる。上記非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤は、サーマルポジ型画像形成層全固形分に対し、0.05~1.5重量%が好ましく、より好ましくは0.1~5重量%である。

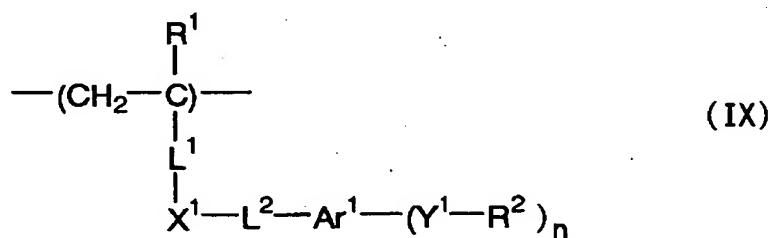
【0088】

[サーマルネガ型画像形成層]

タイプIIIのサーマルネガ型画像形成層は、少なくとも、下記一般式(IX)で表される構成単位を有するポリマー、熱架橋剤、酸発生剤及び後に詳述する光熱変換剤を含有する。

【0089】

【化3】



【0090】

一般式(IX)中、R¹は、水素原子又はメチル基を示す。X¹は、それ自体アル

カリ可溶性を示すか、又は、アルカリ可溶性基を有する連結基を示す。ここで、アルカリ可溶性基とは、スルホン酸アミド、スルホン酸イミド又はカルボン酸イミドのような部分を含む基を指し、具体的には、 $-SO_2NH-$ 、 $-NHSO_2-$ 、 $-SO_2NHCO-$ 、 $-CONHSO_2-$ 、 $-CONHCO-$ 等が挙げができる。Ar¹は、置換基を有していてもよい炭素数20個以下の芳香族炭化水素基を示す。具体的には、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環等を挙げができる。これらの芳香族炭化水素基のうち、入手性・経済性の観点から、ベンゼン環又はナフタレン環であることが好ましい。

【0091】

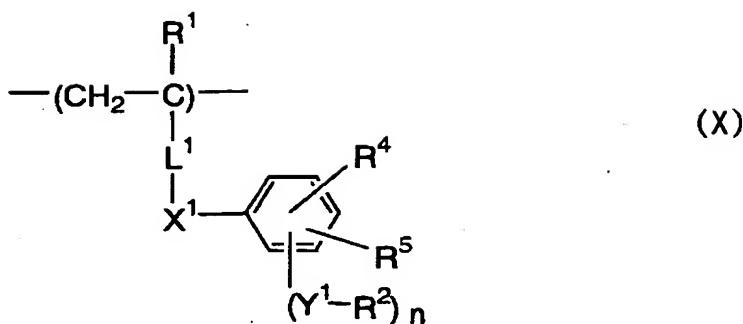
また、これらの芳香族炭化水素基が有することができる好ましい置換基としては、炭素数20以下の炭化水素基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、カルバモイル基等を挙げができる。Y¹は、N-R³、酸素原子又は硫黄原子を示し、R²は、置換基を有していてもよい炭素数20個以下の炭化水素基を示す。ここで、R³は、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数20個以下の炭化水素基を示す。R²及びR³において用いることのできる好ましい置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、カルバモイル基、炭素数20以下のアルコキシル基、炭素数20以下のペルフルオロアルキル基及び炭素数20以下のヒドロキシアルキル基等を挙げができる。また、nは1~4の整数を示す。L¹は、単結合、エステル結合、カルボン酸アミド結合、スルホン酸アミド結合、エーテル結合、チオエーテル結合又はこれらの結合を含有していてもよい炭素数20以下の炭化水素基を示す。L²は、単結合又は炭素数20以下の炭化水素基を示すが、入手性・経済性の観点から、単結合であることが好ましい。

【0092】

なお、R²とAr¹及びR³とAr¹、さらにR²とR³は、それぞれシクロヘキサン環等の環構造を形成していてもよい。本発明において好適に用いられる、一般式(IX)で表される構成単位を有するポリマーは、下記一般式(X)で表される構成単位を有するポリマーである。なお、一般式(X)中、一般式(IX)の符号と同じものについては同じ符号を付して説明を省略する。

【0093】

【化4】



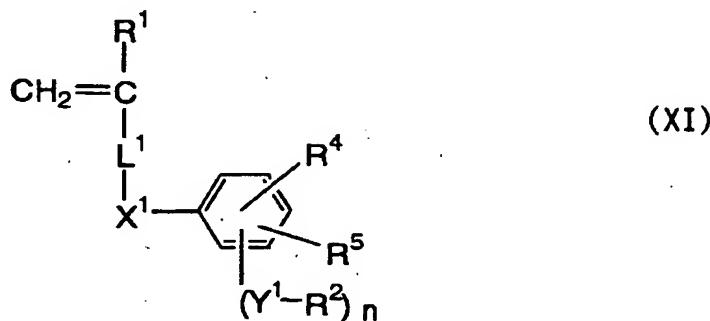
【0094】

式中、R⁴及びR⁵は、同じでも異なっていてもよく、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数20個以下の炭化水素基を示す。R⁴及びR⁵において用いることのできる好ましい置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、カルバモイル基、炭素数20以下のアルコキシル基、炭素数20以下のペルフルオロアルキル基及び炭素数20以下のヒドロキシアルキル基等を挙げることができる。なお、R⁴とR⁵は、縮環したベンゼン環やシクロヘキサン環等の環構造を形成してもよい。一般式(X)で表される構成単位を有するポリマーは、対応する一般式(XI)で表されるモノマーを用い、従来公知の方法によりラジカル重合することにより得られる。

なお、一般式(XI)中、一般式(X)の符号と同じものについては同じ符号をして説明を省略する。

【0095】

【化5】

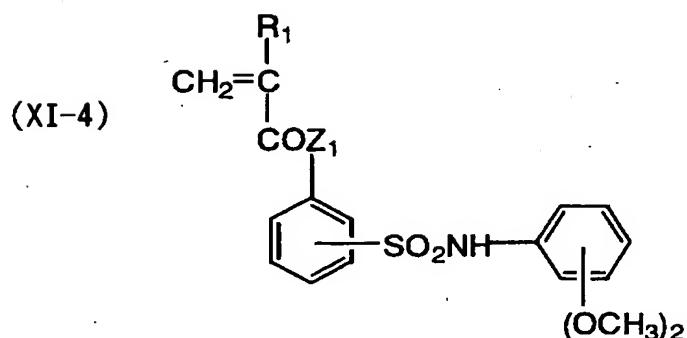
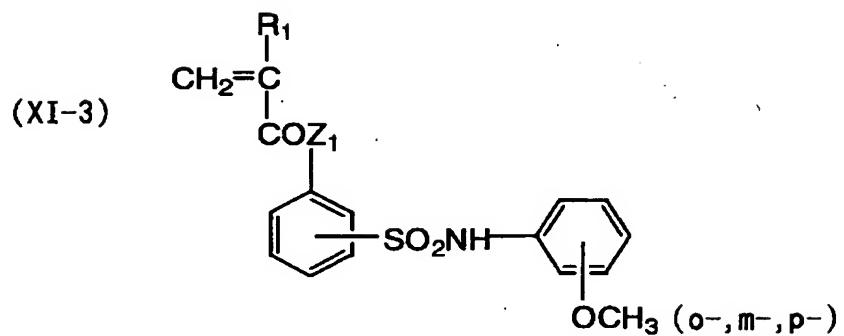
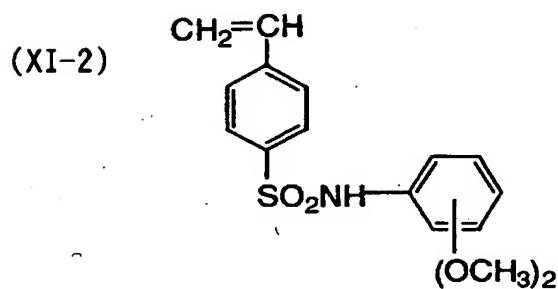
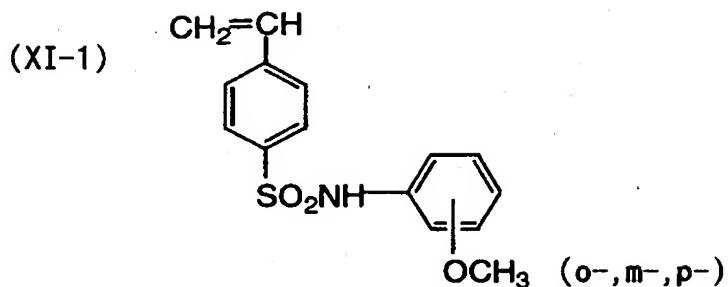


【0096】

本発明において、好適に用いられる一般式 (XI) で表されるモノマーの例を式 (XI-1) ~ (XI-13) として以下に挙げる。なお、下記式中、R¹は水素原子又はメチル基を示し、Z¹は酸素原子又はNHを示す。

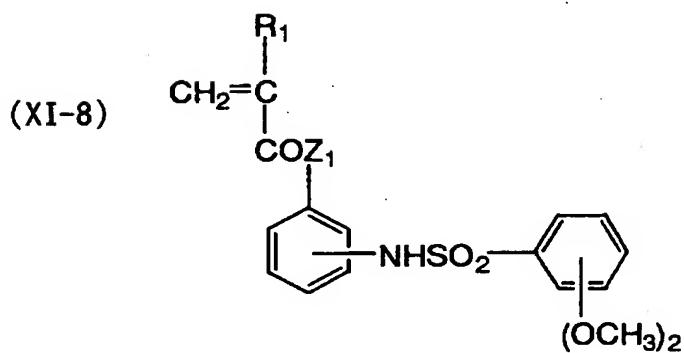
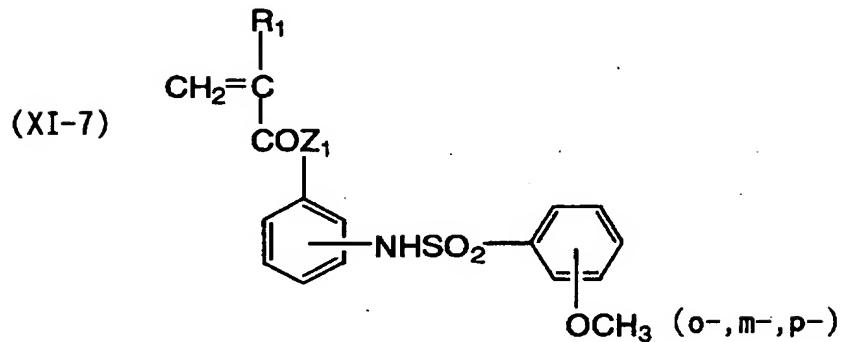
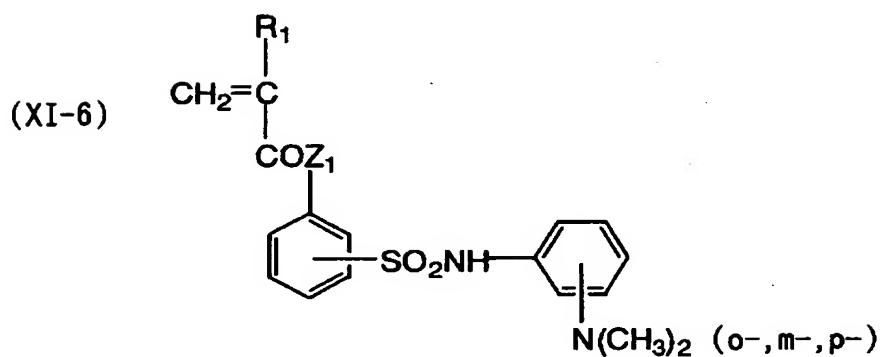
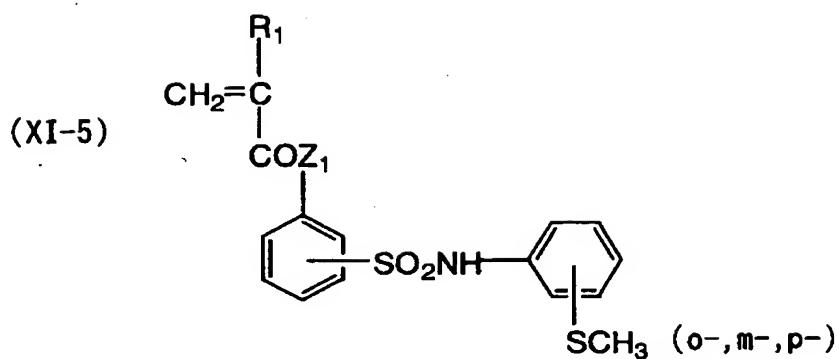
【0097】

【化6】



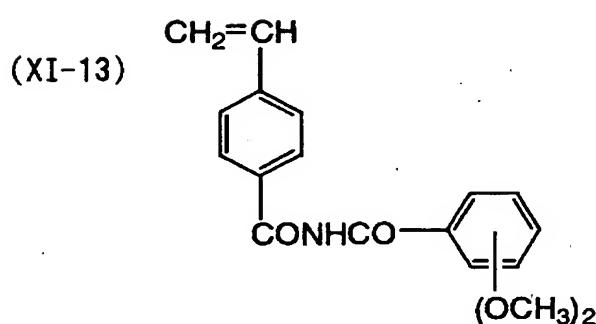
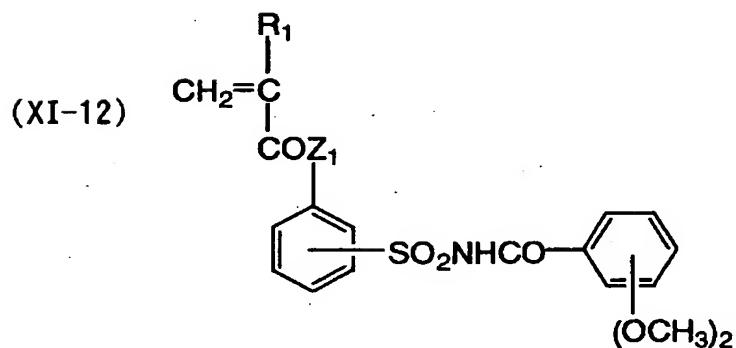
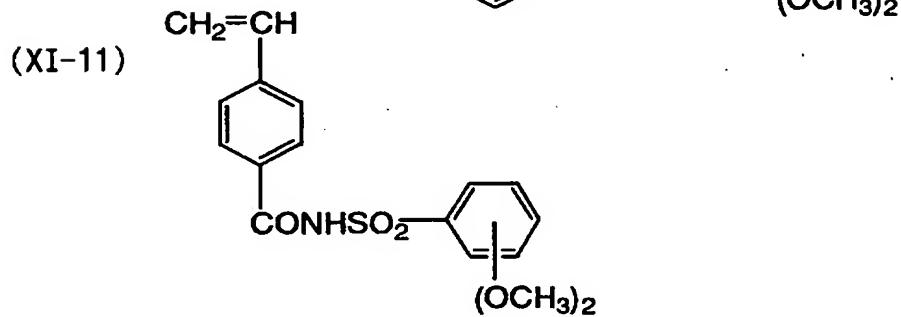
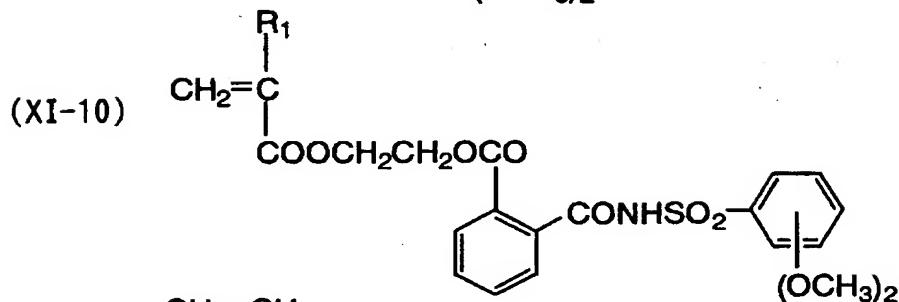
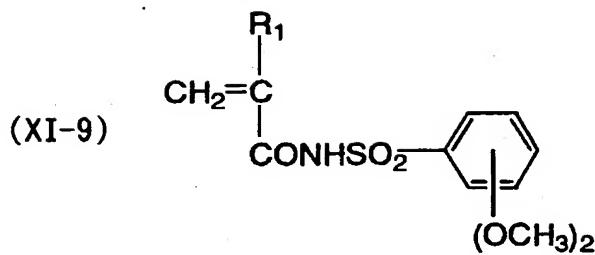
【0098】

【化7】



【0099】

【化8】



【0100】

本発明において一般式(IX)で表される構成単位を有する好適なポリマーとしては、前記一般式(XI)で表されるモノマーの一種のみを用いた単独重合体や2種以上を用いた共重合体の双方を使用することができる。本発明で用い得る前記ポリマーは、一般式(XI)で表されるモノマーと、一般式(XI)で表されるモノマー以外の他の従来公知の重合性モノマーとの共重合体を使用することが塗布溶液に対する溶解性や塗膜の柔軟性の観点から、好ましい。

このような一般式(XI)で表されるモノマーと組み合わせて用いられる公知のモノマーとしては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ベンジルアクリレート等のアクリル酸エステル類、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類、アクリロニトリル等が挙げられる。

【0101】

本発明の一般式(IX)で表される構成単位を有するポリマーは、その部分構造としてアルカリ可溶性を有する連結基（例えば、酸性基等）であるX¹を有しているため、アルカリ水に対する溶解性に優れているが、さらに補助的に他の酸性基を有するモノマーを用いた共重合体としても良い。用いられるモノマーとしては例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイイン酸、N-(2-カルボキシエチル)アクリルアミド、N-(2-カルボキシエチル)メタクリルアミド、N-(カルボキシフェニル)アクリルアミド、N-(カルボキシフェニル)メタクリルアミド、カルボキシスチレン、マレイミド、N-(フェニルスルホニル)アクリルアミド、N-(フェニルスルホニル)メタクリルアミド、N-(トリルスルホニル)アクリルアミド、N-(トリルスルホニル)メタクリルアミド、N-(クロロフェニルスルホニル)アクリルアミド、N-(クロロフェニルスルホニル)メタクリルアミド、N-(スルファモイルフェニル)アクリルアミド、N-(スルファモイルフェニル)メタクリルアミド、N-(メチルスルファ

モイルフェニル) アクリルアミド、N-(メチルスルファモイルフェニル) メタクリルアミド、N-(フェニルスルファモイルフェニル) アクリルアミド、N-(フェニルスルファモイルフェニル) メタクリルアミド、N-(トリルスルファモイルフェニル) アクリルアミド、N-(トリルスルファモイルフェニル) メタクリルアミド、N-[(クロロフェニルスルファモイル) フェニル] アクリルアミド、N-[(クロロフェニルスルファモイル) フェニル] メタクリルアミド、N-(ヒドロキシフェニル) アクリルアミド、N-(ヒドロキシフェニル) メタクリルアミド、N-(ヒドロキシナフチル) アクリルアミド、N-(ヒドロキシナフチル) メタクリルアミド等が挙げられる。

【0102】

また、酸性基ではないが、p-スチレンスルホン酸のナトリウム塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸のアルカリ金属塩、テトラアルキルアンモニウム塩、3-スルホプロピルアクリレートのカリウム塩等の強酸の塩を含有するモノマーは、水に対する溶解性を向上でき、結果として画像形成層の水性現像液に対する現像性を向上できるので、共重合体の構成成分として好ましい。

これらを用いた共重合体中に含まれる一般式(IX)で表される構成単位の割合は、20~95重量%であることが好ましく、さらに好ましくは30~90重量%である。また、サーマルネガ型画像形成層に含有される一般式(IX)で表される構成単位を有するポリマーの重量平均分子量は、好ましくは5000以上であり、さらに好ましくは1万~30万の範囲であり、数平均分子量は好ましくは1000以上であり、さらに好ましくは2000~25万の範囲である。多分散度(重量平均分子量/数平均分子量)は1以上が好ましく、さらに好ましくは1.1~1.0の範囲である。これらのポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等いずれでもよいが、ランダムポリマーであることが好ましい。

【0103】

一般式(IX)で表される構成単位を有するポリマーを合成する際に用いられる溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、エチレンジクロリド、シクロヘキ

サノン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ジメチルスルホキシド、水等が挙げられる。これらの溶媒は単独で又は2種以上混合して用いられる。合成する際に用いられるラジカル重合開始剤としては、アゾ系開始剤、過酸化物開始剤等公知の化合物が使用できる。一般式(IX)で表される構成単位を有するポリマーは単独で用いても混合して用いてもよく、サーマルネガ型画像形成層全固形分に対し20~95重量%、好ましくは40~90重量%の割合で画像形成材料中に添加される。添加量が20重量%未満の場合は、画像形成した際、画像部の強度が不足する。また添加量が95重量%を越える場合は、画像形成されない。

【0104】

サーマルネガ型画像形成層に用いられる熱架橋剤としては、分子内に2個以上のヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、エポキシ基又はビニルエーテル基を有する化合物を挙げることができる。好ましくはこれらの架橋性官能基が芳香環に直接結合した化合物である。具体的には、メチロールメラミン、レゾール樹脂、エポキシ化されたノボラック樹脂、尿素樹脂等が挙げられる。さらに、「架橋剤ハンドブック」(山下晋三、金子東助著、大成社(株))に記載されている化合物も好ましい。特に、分子内に2個以上のヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は画像形成した際の画像部の強度が良好であり好ましい。このようなフェノール誘導体として、具体的には、レゾール樹脂を挙げることができる。しかしながら、これらの熱架橋剤は当然ながら熱に対して不安定であり、画像形成材料を作成した後の保存時の安定性があまりよくない。これに対し、分子内に4~8個のベンゼン核、少なくとも1個のフェノール性水酸基及び少なくとも2個の式(XII)で表される基を有するフェノール誘導体は保存時の安定性も良好であり、最も好適に用いられる。

【0105】

【化9】



【0106】

前記(XII)のR⁶は、水素原子、アルキル基又はアシル基を示し、アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基又はt-ブチル基のような炭素数1～4のアルキル基が、アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、ブチリル基、ベンゾイル基、シンナモイル基、バレリル基が好ましい。また、メトキシエチル基、メトキシプロピル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基等の炭素数1～4の置換アルキル基を用いることができる。

サーマルネガ型画像形成層に使用可能なフェノール誘導体は、公知のフェノール化合物、例えば、特開平1-289946号公報、同3-179353号公報、同3-200252号公報、同3-128959号公報、同3-200254号公報、同5-158233号公報、同5-224409号公報に記載されているフェノール化合物と、ホルムアルデヒドとを強アルカリ性媒体中で約0～80℃、好ましくは10～60℃の温度で1～30時間反応させることによりR⁶=Hのものが得られる。

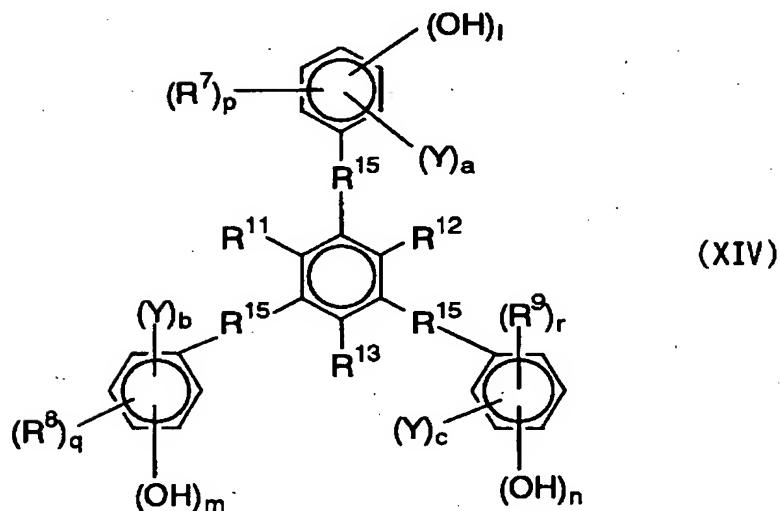
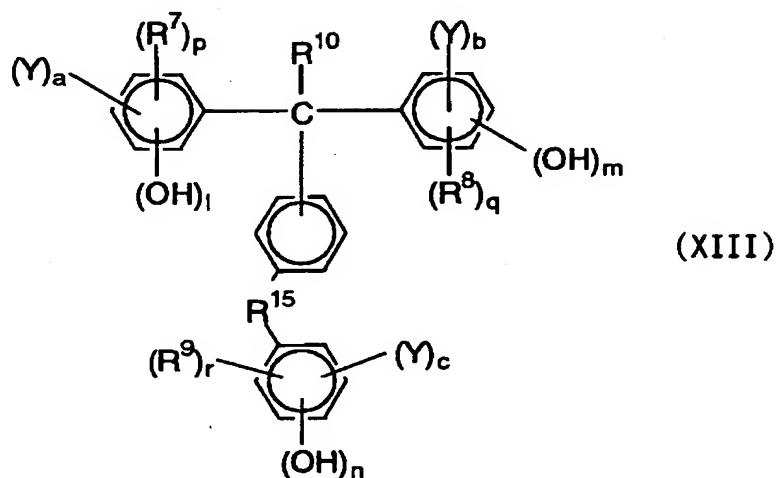
【0107】

その後、さらに酸性条件下、炭素数1～4のアルコール、置換アルコール、酸ハライド又は酸無水物と、0～80℃で、1～30時間反応させることにより、R⁶=アルキル、アシルのものが得られる。アルコール、置換アルコールと反応させる際の温度は、20～80℃が好ましく、酸ハライド又は酸無水物と反応させる際の温度は、0～30℃が好ましい。本発明に使用可能なフェノール誘導体の具体例としては、下記一般式(XIII)～(XX)で表わされる化合物が挙げられるがこれらに限定されるわけではない。これらのフェノール誘導体は、単独で用いてもよく、二種以上混合して用いてもよいが、その際の使用量は、サーマルネガ型画像形成層中、0.2～60重量%、好ましくは0.5～20重量%である。また、ベンゼン核が1～3個で、フェノール性ヒドロキシル基と式(XII)で

表わされる基を有する化合物は、着色性、現像許容性の低下を招くため、サーマルネガ型画像形成層はこれらの化合物を実質的に含まないことが望ましい。より具体的には、サーマルネガ型画像形成層中5重量%以下であることが望ましく、更に好ましくは3重量%以下であり、最も好ましくは0重量%である。

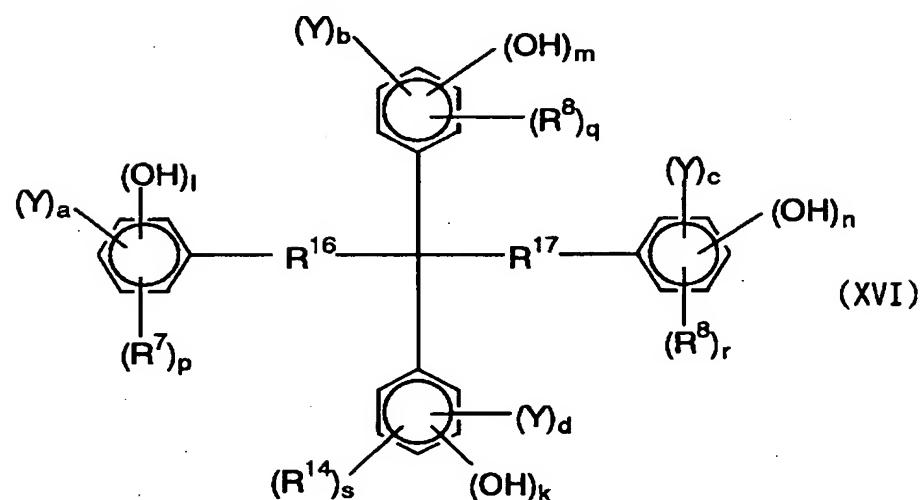
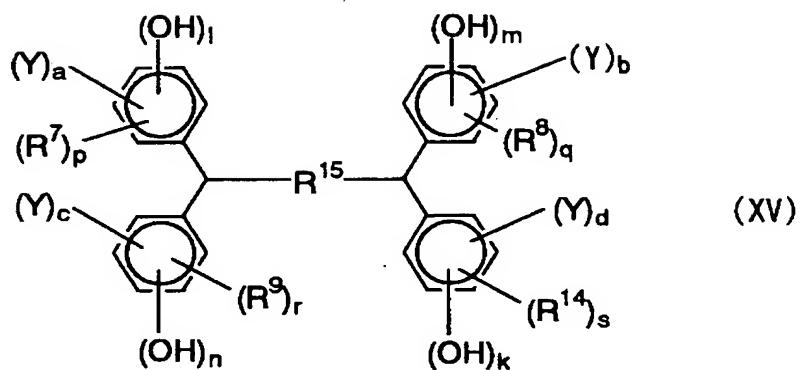
【0108】

【化10】



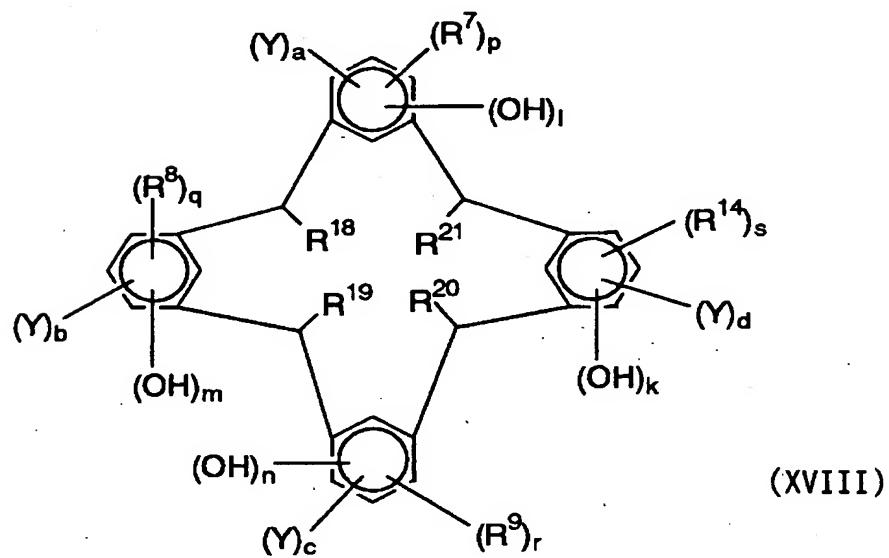
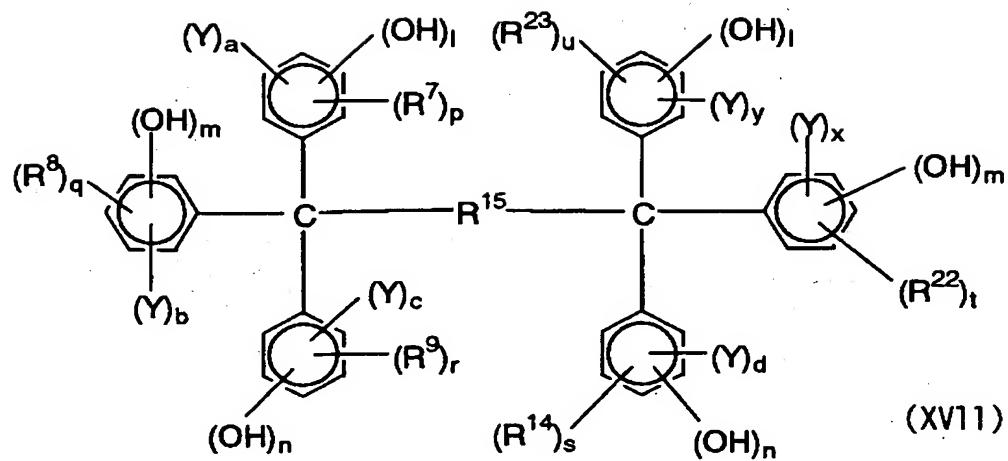
【0109】

【化11】



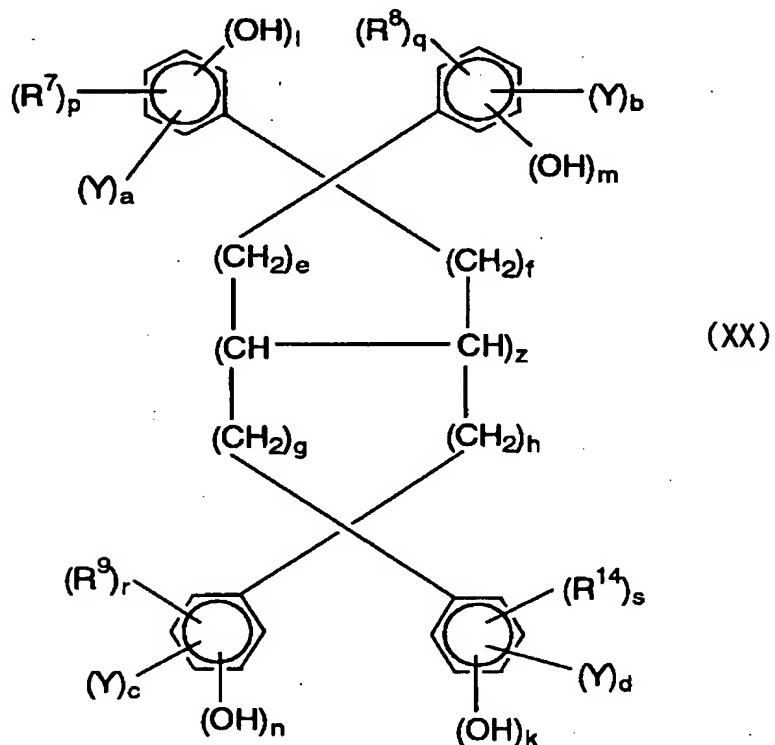
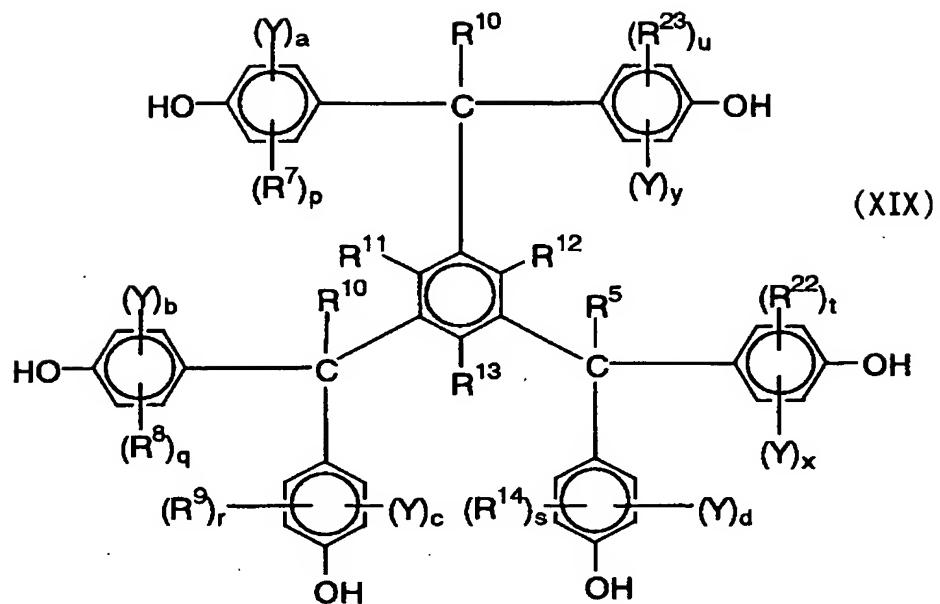
【0110】

【化12】



【0111】

【化13】



【0112】

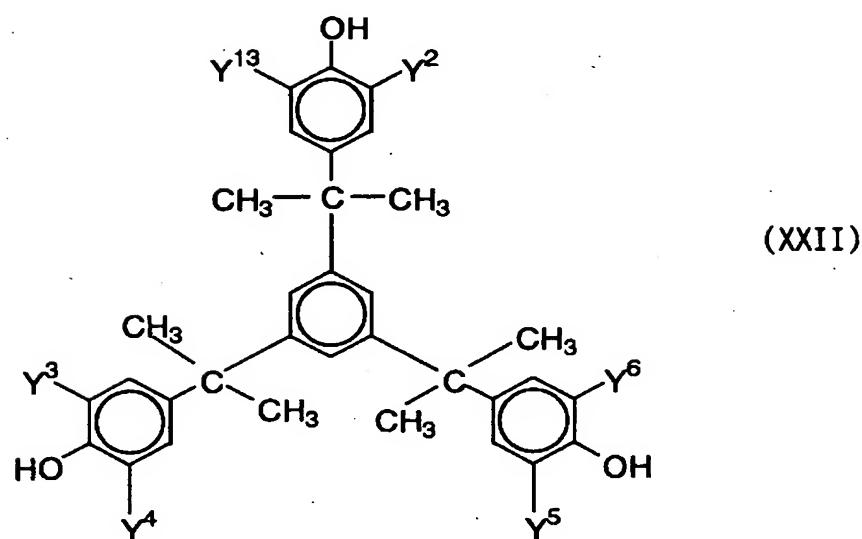
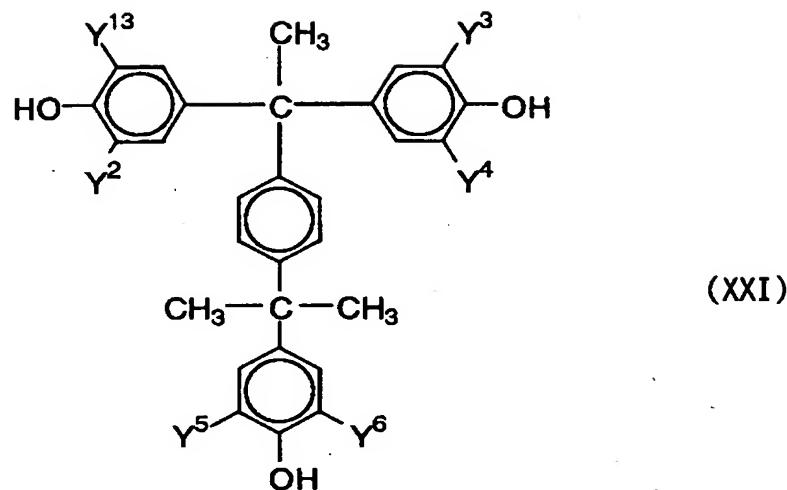
式中、 $R^7 \sim R^9$ 、 R^{14} 、 R^{22} 、 R^{23} は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアルコキシ基を示し、 R^{10} 、 $R^{18} \sim R^{21}$ は水素原子又はアルキル基を示し、 R

$R^{11} \sim R^{13}$ は水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を示し、 $R^{15} \sim R^{17}$ は、単結合、置換基を有してもよいアルキレン基、アルケニレン基、フェニレン基、ナフチレン基、カルボニル基、エーテル基、チオエーテル基、アミド結合又はそれら二種以上の組み合わせを示し、Yは一般式(XII)で表わされる基を示し、a、b、c、d、x、yは、0～3の整数を示すが、 $a + b + c + d + x + y$ は2～16の整数であり、k、l、m、nは0～3の整数を示すが、すべてが0になることはなく、e、f、g、h、p、q、r、s、t、uは0～3の整数を示し、zは0又は1を示す。

前記一般式(XIII)～(XX)で表わされる化合物のより具体的な例としては、例えば下記構造のものが挙げられる。

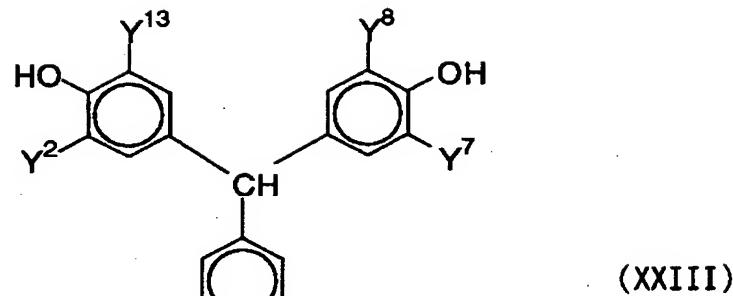
【0113】

【化14】

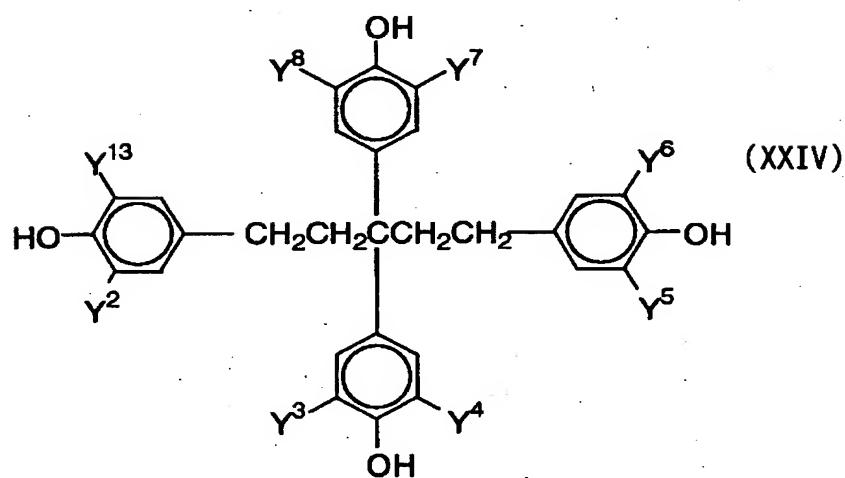


【0114】

【化15】



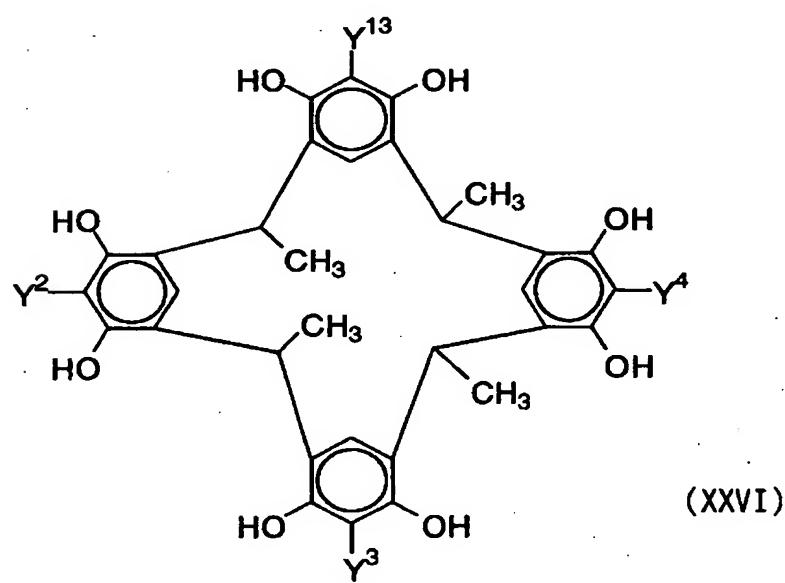
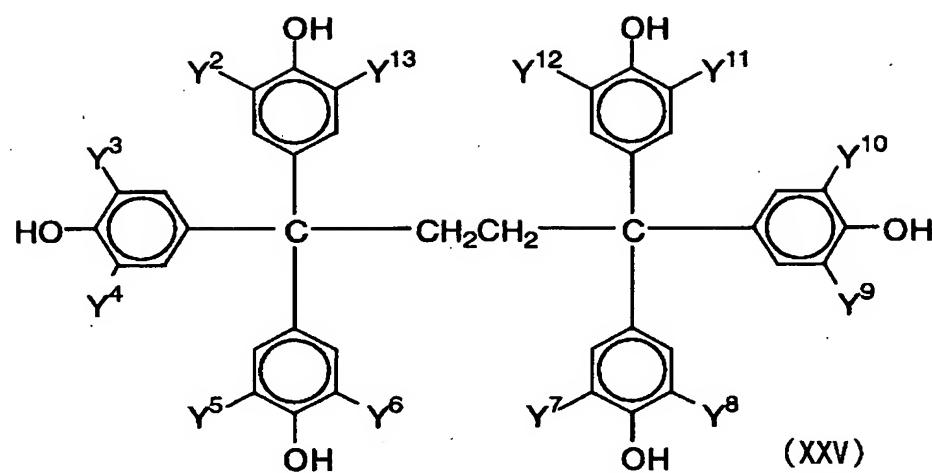
(XXIII)



(XXIV)

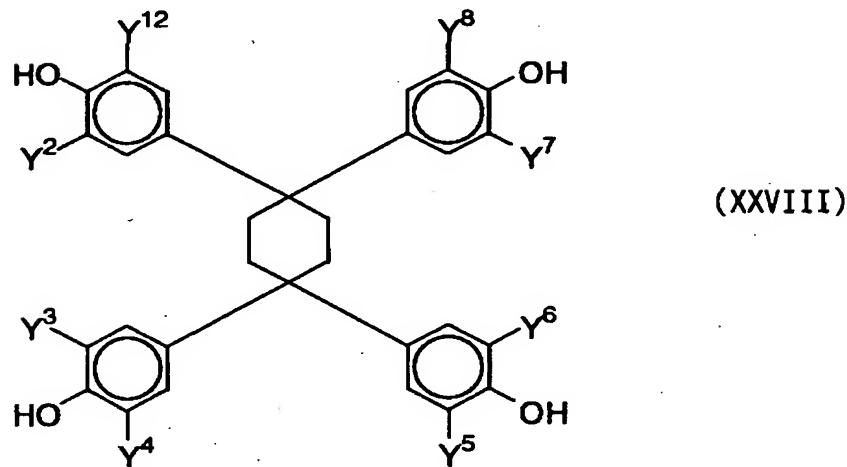
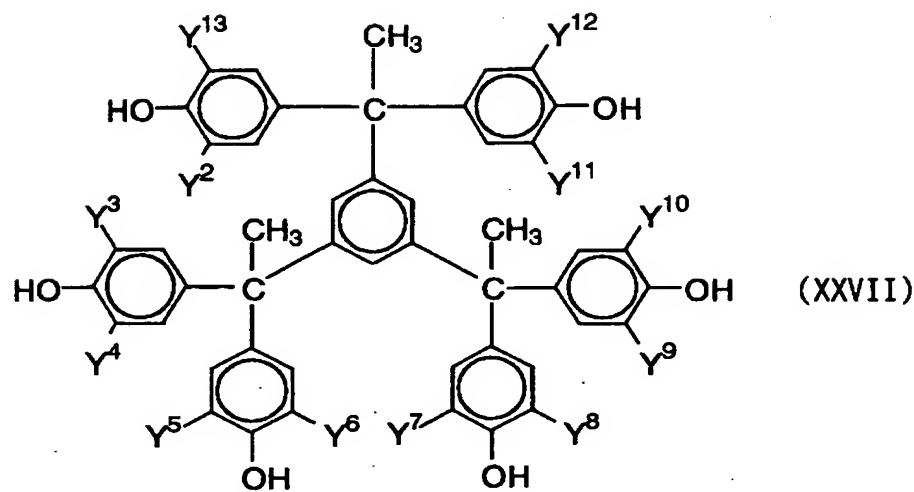
【0115】

【化16】



【0116】

【化17】



【0117】

式中、Y²～Y¹³は、水素原子又は式(XII)で表わされる基を示すが、各化合物中、少なくとも2個は式(XII)で表わされる基を有しており、好ましくは、すべてが式(XII)で表わされる基である。本発明において好適に用いられる他の熱架橋剤としては、アルデヒドやケトン化合物を挙げることができる。好ましくは、分子内に2個以上のアルデヒド又はケトンを有する化合物である。これらの熱架橋剤は単独で使用してもよく、また2種類以上を組み合わせて使用してもよい。本発明において、熱架橋剤はサーマルネガ型画像形成層固形分中、5～70重量%、好ましくは10～65重量%の添加量で用いられる。熱架橋剤の添加

量が5重量%未満であると画像形成した際の画像部の膜強度が悪化し、また、70重量%を越えると保存時の安定性の点で好ましくない。

【0118】

さらに、サーマルネガ型画像形成層には酸発生剤が添加される。酸発生剤とは、光又は100°C以上の加熱により分解し酸を発生する化合物であり、発生する酸としては、スルホン酸、塩酸等のpKaが2以下の強酸であることが好ましい。本発明において好適に用いられる酸発生剤としては、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩等のオニウム塩が挙げられる。具体的には、U.S. 4, 708, 925や特開平7-20629号に記載されている化合物を挙げることができる。特に、スルホン酸イオンを対イオンとするヨードニウム塩、スルホニウム塩、ジアゾニウム塩が好ましい。

【0119】

ジアゾニウム塩としては、米国特許第3867147号記載のジアゾニウム化合物、米国特許第2632703号明細書記載のジアゾニウム化合物や特開平1-102456号及び特開平1-102457号の各公報に記載されているジアゾ樹脂も好ましい。また、U.S. 5, 135, 838やU.S. 5, 200, 544に記載されているベンジルスルホナート類も好ましい。さらに、特開平2-100054号、特開平2-100055号及び特開平9-197671号に記載されている活性スルホン酸エステルやジスルホニル化合物類も好ましい。他にも、特開平7-271029号に記載されている、ハロアルキル置換されたS-トリアジン類も好ましい。

これらの化合物は単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせて使用してもよい。これらの化合物は、サーマルネガ型画像形成層全固形分に対し0.01~50重量%、好ましくは0.1~25重量%、より好ましくは0.5~15重量%の割合で添加される。添加量が0.01重量%未満の場合は、画像が得られない。また添加量が50重量%を越える場合は、印刷時非画像部に汚れを発生する。

【0120】

サーマルネガ型画像形成層には更に必要に応じて、種々の添加剤を添加するこ

とができる。例えば、ラジカル重合可能なエチレン性二重結合を分子内に2個以上有する多官能モノマーを添加することができる。このような化合物としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール及びジペンタエリスリトールのトリー、テトラー若しくはヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの多官能モノマーの添加量は、サーマルネガ型画像形成層中30重量%以下である。

【0121】

〔機上現像サーマルネガ型画像形成層〕

タイプIVの機上現像サーマルネガ型画像形成層は、熱反応性感応基を有する微粒子ポリマー又は熱反応性感応基を有する化合物を内包するマイクロカプセルを含有する。

【0122】

上記の熱反応性官能基としては、重合反応を行うエチレン性不飽和基(例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基など)、付加反応を行うイソシアネート基又はそのブロック体、その反応相手である活性水素原子を有する官能基(例えば、アミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基など)、同じく付加反応を行うエポキシ基、その反応相手であるアミノ基、カルボキシル基又はヒドロキシル基、縮合反応を行うカルボキシル基とヒドロキシル基もしくはアミノ基、開環付加反応を行う酸無水物とアミノ基もしくはヒドロキシル基などを挙げることができる。しかし、化学結合が形成されるならば、どのような反応を行う官能基でも良い。

【0123】

該機上現像サーマルネガ型画像形成層に用いる、熱反応性官能基を有する微粒子ポリマーとしては、アクリロイル基、メタクリルロイル基、ビニル基、アリル基、エポキシ基、アミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、イソシアネート基、酸無水物およびそれらを保護した基を有するものを挙げることができる。こ

これらの官能基のポリマー粒子への導入は、重合時に行ってもよいし、重合後に高分子反応を利用して行ってもよい。

【0124】

重合時に導入する場合は、これらの官能基を有するモノマーを乳化重合もしくは懸濁重合することが好ましい。

そのような官能基を有するモノマーの具体例として、アリルメタクリレート、アリルアクリレート、ビニルメタクリレート、ビニルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、2-イソシアネートエチルメタクリレート、そのアルコールなどによるブロックイソシアナー、2-イソシアネートエチルアクリレート、そのアルコールなどによるブロックイソシアナー、2-アミノエチルメタクリレート、2-アミノエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、2官能アクリレート、2官能メタクリレートなどを挙げることができるが、これらに限定されない。

【0125】

これらのモノマーと共重合可能な、熱反応性官能基をもたないモノマーとしては、例えば、スチレン、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、アクリロニトリル、酢酸ビニルなどを挙げができるが、熱反応性官能基をもたないモノマーであれば、これらに限定されない。

熱反応性官能基の導入を重合後に行う場合に用いる高分子反応としては、例えば、WO96-34316号公報に記載されている高分子反応を挙げができる。

【0126】

上記の熱反応性官能基を有する微粒子ポリマーの中で、微粒子ポリマー同志が熱により合体するものが好ましく、その表面は親水性で、水に分散するものが特に好ましい。微粒子ポリマーのみを塗布し、凝固温度よりも低い温度で乾燥して作製した時の皮膜の接触角（空中水滴）が、凝固温度よりも高い温度で乾燥して作製した時の皮膜の接触角（空中水滴）よりも低くなることが好ましい。このように微粒子ポリマー表面を親水性にするには、ポリビニルアルコール、ポリエチ

レングリコールなどの親水性ポリマーまたはオリゴマー、または親水性低分子化合物を微粒子ポリマー表面に吸着させてやれば良いが、その方法はこれらに限定されるものではない。

【0127】

これらの熱反応性官能基を有する微粒子ポリマーの凝固温度は、70℃以上が好ましいが、経時安定性を考えると100℃以上がさらに好ましい。

上記の微粒子ポリマーの平均粒径は、0.01～20μmが好ましいが、その中でも0.05～2.0μmがより好ましく、特に0.1～1.0μmが好ましい。この範囲内で良好な解像度と経時安定性が得られる。

これらの反応性官能基を有する微粒子ポリマーの添加量は、機上現像サーマルネガ型画像形成層固形分の50重量%以上が好ましく、60重量%以上がさらに好ましい。

【0128】

該機上現像サーマルネガ型画像形成層に用いられるマイクロカプセルは、熱反応性官能基を有する化合物を内包している。この熱反応性官能基を有する化合物としては、重合性不飽和基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボキシレート基、酸無水物基、アミノ基、エポキシ基、イソシアナート基、及びイソシアナートブロック体を挙げることができる。

【0129】

重合性不飽和基を有する化合物としては、エチレン性不飽和結合、例えばアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基などを少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物が好ましく、この様な化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においては、これらを特に限定なく用いることができる。これらは、化学的形態としては、モノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物、及びそれらの共重合体である。

【0130】

例として、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）、そのエステル、不飽和カ

ルボン酸アミドが挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコールとのエステルおよび不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミンとのアミドが挙げられる。

また、ヒドロキシル基、アミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルまたは不飽和カルボン酸アミドと単官能もしくは多官能のイソシアネートまたはエポキシドとの付加反応物、および単官能もしくは多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。

また、イソシアネート基やエポキシ基などの親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルまたはアミドと、単官能もしくは多官能のアルコール、アミンまたはチオールとの付加反応物、さらに、ハロゲン基やトシリオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルまたはアミドと、単官能もしくは多官能アルコール、アミンまたはチオールとの置換反応物も好適である。

また、別的好適な例として、上記の不飽和カルボン酸を、不飽和ホスホン酸又はクロロメチルスチレンに置き換えた化合物を挙げることができる。

【0131】

不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコールとのエステルである重合性化合物の具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブantanジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリス（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリス

(アクリロイルオキシエチル) イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等を挙げることができる。

【0132】

メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブantanジオールジメタクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル〕ジメチルメタン、ビス〔p-(メタクリロイルオキシエトキシ)フェニル〕ジメチルメタン等を挙げることができる。

【0133】

イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブantanジオールジイタコネート、1, 4-ブantanジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等を挙げることができる。

【0134】

クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等を挙げることができる。

イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等を挙げることができる。

マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレン

グリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等を挙げることができる。

【0135】

その他のエステルの例として、例えば、特公昭46-27926号、特公昭51-47334号、特開昭57-196231号記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240号、特開昭59-5241号、特開平2-226149号記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613号記載のアミノ基を含有するもの等を挙げることができる。

【0136】

また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビスーアクリルアミド、メチレンビスマタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスーアクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスマタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスマタクリルアミド、キシリレンビスマタクリルアミド等を挙げることができる。

その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726号記載のシクロヘキシレン構造を有するものを挙げることができる。

【0137】

また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記式(II)で示される水酸基を有する不飽和モノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性不飽和基を含有するウレタン化合物等が挙げられる。

【0138】

一般式(II)



(ただし、 R^1 および R^2 は、それぞれHまたは CH_3 を示す。)

【0139】

また、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、特公平2-16765号に記載されているようなウレタンアクリレートや、特公昭58-49860号、特公昭56-17654号、特公昭62-39417号、特公昭62-39418号記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物も好適なものとして挙げることができる。

さらに、特開昭63-277653号、特開昭63-260909号、特開平1-105238号に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有するラジカル重合性化合物を好適なものとして挙げることができる。

【0140】

その他の好適なものの例としては、特開昭48-64183号公報、特公昭49-43191号公報、同52-30490号公報の各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げることができる。また、特公昭46-43946号公報、特公平1-40337号公報、同1-40336号公報記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号公報に記載のビニルホスホン酸系化合物等も好適なものとして挙げることができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号公報記載のペルフルオロアルキル基を含有する化合物も好適に使用される。さらに日本接着協会誌、20巻7号、300~308ページ（1984年）に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも好適に使用することができる。

【0141】

好適なエポキシ化合物としては、グリセリンポリグリシジルエーテル、ポリエチングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ビスフェノール類もしくはポリフェノール類又はそれらの水素添加物のポリグリシジルエーテルなどが挙げられる。

【0142】

好適なイソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、キ

シリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、シクロヘキサンフェニレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート、又は、それらをアルコールもししくはアミンでブロックした化合物を挙げることができる。

好適なアミン化合物としては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ヘキサメチレンジアミン、プロピレンジアミン、ポリエチレンイミンなどが挙げられる。

【0143】

好適なヒドロキシル基を有する化合物としては、末端メチロール基を有する化合物、ペンタエリスリトールなどの多価アルコール、ビスフェノール・ポリフェノール類などを挙げることができる。

好ましカルボキシル基を有する化合物としては、ピロメリット酸、トリメリット酸、フタル酸などの芳香族多価カルボン酸、アジピン酸などの脂肪族多価カルボン酸などが挙げられる。

好適な酸無水物としては、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物などが挙げられる。

【0144】

エチレン状不飽和化合物の共重合体の好適なものとして、アリルメタクリレートの共重合体を挙げることができる。例えば、アリルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、アリルメタクリレート／エチルメタクリレート共重合体、アリルメタクリレート／ブチルメタクリレート共重合体などを挙げることができる。

【0145】

マイクロカプセル化する方法としては、公知の方法が適用できる。例えばマイクロカプセルの製造方法としては、米国特許2800457号、同2800458号にみられるコアセルベーションを利用した方法、英国特許990443号、米国特許3287154号、特公昭38-19574号、同42-446号、同42-711号にみられる界面重合法による方法、米国特許3418250号、同3660304号にみられるポリマーの析出による方法、米国特許3796669号に見られるイソシアネートポリオール壁材料を用いる方法、米国特許39

14511号に見られるイソシアネート壁材料を用いる方法、米国特許4001140号、同4087376号、同4089802号にみられる尿素-ホルムアルデヒド系もしくは尿素ホルムアルデヒド-レゾルシノール系壁形成材料を用いる方法、米国特許4025445号にみられるメラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ヒドロキシセルロース等の壁材を用いる方法、特公昭36-9163号、同51-9079号にみられるモノマー重合によるin situ法、英国特許930422号米国特許3111407号にみられるスプレードライリング法、英国特許952807号、同967074号にみられる電解分散冷却法などがあるが、これらに限定されるものではない。

【0146】

該機上現像サーマルネガ型画像形成層に用いられる好ましいマイクロカプセル壁は、3次元架橋を有し、溶剤によって膨潤する性質を有するものである。このような観点から、マイクロカプセルの壁材は、ポリウレア、ポリウレタン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、およびこれらの混合物が好ましく、特に、ポリウレアおよびポリウレタンが好ましい。マイクロカプセル壁に熱反応性官能基を有する化合物を導入しても良い。

【0147】

上記のマイクロカプセルの平均粒径は、0.01~20μmが好ましいが、中でも0.05~2.0μmがさらに好ましく、0.10~1.0μmが特に好ましい。この範囲内で、良好な解像度と経時安定性が得られる。

このようなマイクロカプセルは、カプセル同志が熱により合体してもよいし、合体しなくとも良い。要は、マイクロカプセル内包物のうち、塗布時にカプセル表面もしくはマイクロカプセル外に滲み出したもの、又は、マイクロカプセル壁に浸入したものが、熱により化学反応を起こせば良い。添加された親水性樹脂、又は、添加された低分子化合物と反応してもよい。また2種類以上のマイクロカプセルに、それぞれ異なる官能基で互いに熱反応するような官能基をもたせるこことによって、マイクロカプセル同志を反応させてもよい。

従って、熱によってマイクロカプセル同志が、熱で溶融合体することは画像形成上好ましいことであるが、必須ではない。

【0148】

マイクロカプセルの機上現像サーマルネガ型画像形成層への添加量は、固形分換算で、好ましくは10～60重量%、さらに好ましくは15～40重量%である。この範囲内で、良好な機上現像性と同時に、良好な感度および耐刷性が得られる。

【0149】

マイクロカプセルを機上現像サーマルネガ型画像形成層に添加する場合、内包物が溶解し、かつ壁材が膨潤する溶剤をマイクロカプセル分散媒中に添加することができる。このような溶剤によって、内包された熱反応性官能基を有する化合物の、マイクロカプセル外への拡散が促進される。

このような溶剤としては、マイクロカプセル分散媒、マイクロカプセル壁の材質、壁厚および内包物に依存するが、多くの市販されている溶剤から容易に選択することができる。例えば架橋ポリウレア、ポリウレタン壁からなる水分散性マイクロカプセルの場合、アルコール類、エーテル類、アセタール類、エステル類、ケトン類、多価アルコール類、アミド類、アミン類、脂肪酸類等が好ましい。

【0150】

具体的な化合物としては、メタノール、エタノール、第3ブタノール、n-プロパノール、テトラヒドロフラン、乳酸メチル、乳酸エチル、メチルエチルケトン、プロピレンジコールモノメチルエーテル、エチレンジコールジエチルエーテル、エチレンジコールモノメチルエーテル、 γ -ブチルラクトン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドなどがあるが、これらに限られない。またこれらの溶剤を2種以上用いても良い。

【0151】

マイクロカプセル分散液には溶解しないが、前記溶剤を混合すれば溶解する溶剤も用いることができる。添加量は、素材の組み合わせにより決まるものであるが、通常、塗布液の5～95重量%が好ましく、より好ましい範囲は、10～90重量%、特に好ましい範囲は15～85重量%である。

【0152】

該機上現像サーマルネガ型画像形成層には、このように熱反応性基を有する微

粒子ポリマー又はマイクロカプセルを用いるので、必要に応じてこれらの反応を開始又は促進する化合物を添加してもよい。反応を開始又は促進する化合物としては、熱によりラジカル又はカチオンを発生するような化合物を挙げることができ、例えば、ロフインダイマー、トリハロメチル化合物、過酸化物、アゾ化合物、ジアゾニウム塩又はジフェニルヨードニウム塩などを含んだオニウム塩、アシルホスфин、イミドスルホナートなどが挙げられる。

これらの化合物は、機上現像サーマルネガ型画像形成層固形分の1～20重量%の範囲で添加することができる。好ましくは3～10重量%の範囲である。この範囲内で、機上現像性を損なわず、良好な反応開始又は促進効果が得られる。

【0153】

該機上現像サーマルネガ型画像形成層には親水性樹脂を添加しても良い。親水性樹脂を添加することにより機上現像性が良好となるばかりか、機上現像サーマルネガ型画像形成層自体の皮膜強度も向上する。

親水性樹脂としては、例えばヒドロキシル、カルボキシル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピル、アミノ、アミノエチル、アミノプロピル、カルボキシメチルなどの親水基を有するものが好ましい。

【0154】

親水性樹脂の具体例として、アラビアゴム、カゼイン、ゼラチン、澱粉誘導体、カルボキシメチルセルロースおよびそのナトリウム塩、セルロースアセテート、アルギン酸ナトリウム、酢酸ビニルーマレイン酸コポリマー類、スチレンーマレイン酸コポリマー類、ポリアクリル酸類およびそれらの塩、ポリメタクリル酸類およびそれらの塩、ヒドロキシエチルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシエチルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシプロピルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシブチルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシブチルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ポリエチレングリコール類、ヒドロキシプロピレンポリマー類、ポリビニルアルコール類、ならびに加水分解度が少なくとも60重量%、好ましくは少なくとも80重量%の加水分解ポリビニルアセテート、

ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロドン、アクリルアミドのホモポリマーおよびコポリマー、メタクリルアミドのホモポリマーおよびポリマー、N-メチロールアクリルアミドのホモポリマーおよびコポリマー等を挙げることができる。

【0155】

親水性樹脂の機上現像サーマルネガ型画像形成層への添加量は、該層固形分の5～40重量%が好ましく、10～30重量%がさらに好ましい。この範囲内では、良好な機上現像性と皮膜強度が得られる。

【0156】

以上詳述したサーマルポジ型画像形成層、サーマルネガ型画像形成層および機上現像サーマルネガ型画像形成層には、共通して、レーザー光などの光を熱に変換するための光熱変換剤及び必要に応じて露光による加熱後直ちに可視像を得るために焼き出し剤、画像着色剤としての染料や顔料または画像形成層に柔軟性等を付与するための可塑剤などが添加される。

【0157】

本発明において、光熱変換剤としては種々の顔料もしくは染料を用いる事ができる。顔料としては、市販の顔料およびカラーインデックス（C. I.）便覧、「最新顔料便覧」（日本顔料技術協会編、1977年刊）、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊）に記載されている顔料が利用できる。

顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレンおよびペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。

【0158】

これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理をほどこして用いててもよい。表面処理の方法には樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質（例えば、シランカップリング剤やエポキシ化合物、ポリイソシアネート等）を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹼の性質と応用」（幸書房）、「印刷インキ技術」（CMC出版、1984年刊）および「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

【0159】

顔料の粒径は $0.01\text{ }\mu\text{m}\sim10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.05\text{ }\mu\text{m}\sim1\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にあることがさらに好ましく、特に $0.1\text{ }\mu\text{m}\sim1\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。顔料の粒径が $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 未満のときは分散物の画像形成層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、 $10\text{ }\mu\text{m}$ を越えると画像形成層の均一性の点で好ましくない。顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載がある。

【0160】

染料としては、市販の染料および文献（例えば「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊）に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料などの染料が挙げられる。本発明において、これらの顔料、もしくは染料のうち赤外光、もしくは近赤外光を吸収するものが、赤外光もしくは近赤外光を発光するレーザでの利用に適する点で特に好ましい。

【0161】

そのような赤外光もしくは近赤外光を吸収する顔料としては、カーボンブラックが好適に用いられる。また、赤外光もしくは近赤外光を吸収する染料としては

、例えば特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクワリリウム色素、英國特許434, 875号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

【0162】

また、染料として米国特許第5, 156, 938号記載の近赤外吸收増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3, 881, 924号記載の置換されたアリールベンゾ(チオ)ピリリウム塩、特開昭57-142645号(米国特許第4, 327, 169号)記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン色素、米国特許第4, 283, 475号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号公報に開示されているピリリウム化合物、エポリン社製E polight III-178、E polight III-130、E polight III-125等は特に好ましく用いられる。

【0163】

また、染料として特に好ましい別の例として、米国特許第4, 756, 993号明細書中に式(I)、(II)として記載されている近赤外吸收染料を挙げることができる。これらの顔料もしくは染料は、画像形成層全固形分に対し0.01~50重量%、好ましくは0.1~10重量%、染料の場合特に好ましくは0.5~10重量%、顔料の場合特に好ましくは3.1~10重量%の割合で画像形成層中に添加することができる。顔料もしくは染料の添加量が0.01重量%未

満であると感度が低くなり、また50重量%を越えると画像形成層の均一性が失われ、画像形成層の耐久性が悪くなる。

【0164】

焼き出し剤としては、露光による加熱によって酸を放出する化合物（光酸放出剤）と塩を形成し得る有機染料の組合せを代表として挙げることができる。具体的には、特開昭50-36209号、同53-8128号の各公報に記載されているo-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲニドと塩形成性有機染料の組合せや、特開昭53-36223号、同54-74728号、同60-3626号、同61-143748号、同61-151644号及び同63-58440号の各公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料の組合せを挙げができる。かかるトリハロメチル化合物としては、オキサゾール系化合物とトリアジン系化合物とがあり、どちらも経時安定性に優れ、明瞭な焼き出し画像を与える。

【0165】

画像の着色剤としては、前述の塩形成性有機染料以外に他の染料を用いることができる。好適な染料としては、塩形成性有機染料の他に、油溶性染料と塩基性染料を挙げができる。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業（株）製）、ビクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI145170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）等を挙げができる。また、特開昭62-293247号公報に記載されている染料は画像の着色剤として特に好ましい。これらの染料は、画像形成層全固形分に対し、0.01～10重量%、好ましくは0.1～3重量%の割合で画像形成層中に添加することができる。

【0166】

可塑剤としては、ブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブ

チル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクロレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸又はメタクリル酸のオリゴマー及びポリマー等が用いられる。

【0167】

上記した、有機物からなるアブレーションポジ型画像形成層、サーマルポジ型画像形成層およびサーマルネガ型画像形成層は、通常、各成分を溶媒に溶かして、親水性表面を有する金属層上に塗布することにより製造することができる。

ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 γ -ブチルラクトン、トルエン等を挙げることができるがこれに限定されるものではない。

【0168】

これらの溶媒は単独で又は混合して使用される。溶媒中の上記成分（添加剤を含む全固形分）の濃度は、好ましくは1～50重量%である。また塗布、乾燥後に得られる塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、平版印刷版用原版についていえば一般的に0.5～5.0 g/m²が好ましい。

なお、塗布液中には、塗布性を良化するための界面活性剤、例えば特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。添加量は、好ましくは画像形成層の0.01～1重量%、より好ましくは0.05～0.5重量%である。

塗布方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコータ-塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。

【0169】

〔製版方法〕

次に、平版印刷版用原版を用いた平版印刷版の製版方法について説明する。上記した感熱型画像形成層を有する平版印刷版用原版は、例えば、熱記録ヘッドなどにより直接画像様に感熱記録を施したり、波長760～1200nmの赤外線を放射する固体レーザー又は半導体レーザー、あるいは赤外線灯を用いたり、あるいはキセノン放電灯などによる高照度の紫外線又は可視光線のフラッシュ露光を行うなどの方法で画像露光される。

画像の書き込みは、面露光方式、走査方式のいずれでもよい。前者の場合は、赤外線照射方式や、キセノン放電灯の高照度の短時間光を原版上に照射して光・熱変換によって熱を発生させる方式である。赤外線灯などの面露光光源を使用する場合には、その照度によっても好ましい露光量は変化するが、通常は、印刷用画像で変調する前の面露光強度が $0.1 \sim 10 \text{ J/cm}^2$ の範囲であることが好ましく、 $0.3 \sim 1 \text{ J/cm}^2$ の範囲であることがより好ましい。

【0170】

後者の場合には、赤外線成分を多く含むレーザー光源を使用して、レーザービームを画像で変調して原版上を走査する方式が行われる。レーザー光源の例として、半導体レーザー、ヘリウムネオンレーザー、ヘリウムカドミウムレーザー、YAGレーザーを挙げることができる。ピーク出力が1000W、好ましくは2000Wのレーザーを照射するのが好ましい。この場合の露光量は、印刷用画像で変調する前の面露光強度が $0.1 \sim 10 \text{ J/cm}^2$ の範囲であることが好ましく、 $0.3 \sim 1 \text{ J/cm}^2$ の範囲であることがより好ましい。

画像露光された平版印刷版用原版は、露光後に現像し、更に必要であればガム引きを行ったのち、印刷機に版を装着し印刷を行うこともできる。また、露光後ただちに（現像工程を経ずに）印刷機に版を装着し印刷を行うこともできる。この場合は、温し水等により、加熱部あるいは露光部が膨潤し、印刷初期に膨潤部が除去され、平版印刷版が形成される。即ち、本発明の平版印刷版用原版を使用する製版方法では、特に現像処理を経ることなく平版印刷版を製版し得る。ここでいう現像とは、水或いは水を主成分とするpH2以上の現像液により現像することを指す。

【0171】

現像を行う場合も、現像処理を行わない場合も、露光後に加熱処理を行うことが記録時の感度向上の観点から好ましい。加熱処理の条件は、80～150℃の範囲内で10秒～5分間行なうことが好ましい。即ち、この加熱処理を施すことにより、レーザー照射時、記録に必要なレーザーエネルギーを減少させることができる。

このような処理によって得られた本発明の平版印刷版用原版は現像されるかあるいは現像工程を経ずにそのままオフセット印刷機等にかけられ、多数枚の印刷に用いられる。

【0172】

【実施例】

以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例1～6および比較例1～6：サーマルポジ型画像形成層)

支持体の作成方法

金属基板として0.24mmの厚みのアルカリ脱脂処理済みのアルミニウム板を使用し、以下の処理を順に行った。

【0173】

1) 機械的粗面化処理方法

0.9号ナイロンブラシにてスラリー状の研磨剤（平均粒径15μm程度のパミス）を供給しながら、回転数150rpmで研磨を行った。

2) 化学的溶解処理方法 i

苛性ソーダの濃度20wt%一定とし、温度40℃で処理時間はRaが0.3μmになるように調整した。その後、10秒流水にて水洗後、硫酸濃度120g/リットル、液温50℃、10秒間浸漬し、デスマット処理を行った。Raの計測値は、0.3±0.05μm（標準偏差）であった。

3) 電解粗面化処理方法

特開平3-79799号公報の電源波形を使い、硝酸濃度12g/リットル、アルミニウム濃度を6g/リットルの濃度に設定し、液温60℃として陽極側の

電流密度をピット個数が1. 2~91個/ mm^2 の範囲になるように設定した。その後水洗した。ピット個数はSEM観察の結果 70 ± 20 個/ mm^2 であった。

【0174】

4) 化学的溶解処理方法

苛性ソーダの濃度20wt%一定とし、温度40°Cで処理時間は1. 3g/m²になるように調整した。その後、10秒流水にて水洗後、硫酸濃度120g/リットル、液温50°C、10秒間浸漬し、デスマット処理をおこなった。

5) 陽極酸化処理方法

特開平8-264118号公報の図4の装置を2台直列接続した装置で、下記表1に示す陽極酸化処理条件で、直流電源を用いて電気を供給し、所望の陽極酸化皮膜厚となるように時間を調整し、被膜を生成させ、水洗した。Raの計測値は、 $0.3 \pm 0.05 \mu\text{m}$ （平均土標準偏差）であった。

6) 陽極酸化皮膜厚の決定方法

所望の陽極酸化皮膜厚になるような処理時間の決定方法は、検量線法により行った。例えば、表1に示す各陽極酸化処理条件で処理時間を見て検量線試料とした。検量線試料の一部を折り曲げて、折り曲げた際に発生したひび割れ部分の側面（通称破断面）を超高分解能型SEM（日立S-900）を使用し、観察し、陽極酸化皮膜厚を測定した。これにより処理時間と陽極酸化皮膜厚との関係を示す検量線を作成し、この検量線から所望の陽極酸化皮膜厚に相当する処理時間を決定した。

【0175】

7) 陽極酸化皮膜のポアの表面口部径と内部最大径の測定方法

陽極酸化皮膜のポアの表面口部径は超高分解能型SEM（日立S-900）を使用した。12Vという比較的低加速電圧で、導電性を付与する蒸着処理等を施す事無しに、表面を15万倍の倍率で観察し、50個のポアを無作為抽出して平均値を使用した。標準偏差誤差は±10%以下であった。

陽極酸化皮膜のポアの内部最大径は、陽極酸化処理済みのアルミを折り曲げて、折り曲げた際に発生したひび割れ部分の側面（通称破断面）を超高分解能型S

EM（日立S-900）を使用し、観察した。12Vという比較的低加速電圧で、導電性を付与する蒸着処理等を施す事無しに、陽極酸化皮膜の破断面のポアの内部最大径部分を15万倍の倍率で観察し、50個のポアを無作為抽出して平均値を使用した。標準偏差誤差は±10%以下であった。

【0176】

8) 封孔処理方法

実施例1～4及び比較例1においては、上記陽極酸化処理を施したアルミニウム板を熱水中に表1に記載の所定時間通過させることにより封孔処理を行った。実施例6及び比較例4は、90～100℃の0.1wt%NaF/10wt%NaH₂PO₄水溶液（封孔剤A）中に表1に記載の所定時間通過させることにより封孔処理を行った。実施例5並びに比較例1、2、5及び6については封孔処理を行わなかった。

【0177】

9) 下塗り層の形成方法

上記封孔処理後の基板（基板[A]とする）に3号珪酸ソーダ（Na₂O:SiO₂=1:3）珪酸ナトリウム濃度1wt%の水溶液にて20℃で10秒間処理し、水洗し、基板[B]を作製した。珪酸ナトリウムの被覆量は市販の蛍光X線分析装置によって検量線法にて定量分析をおこなった結果、珪酸としては6mg/m²、珪酸ナトリウムとしては8mg/m²であった。検量線用試料は、X線照射面積全面に3号珪酸ソーダを適量水希釈して一定容量滴下して広げて乾燥し、作製した。さらに上記基板[B]をpH3の硝酸水溶液にて20℃にて10秒間処理し、水洗して、基板[C]を作製した。上記基板[C]の表面に、下記に示した組成のA型下塗り剤を塗布し、80℃で15秒間乾燥した。乾燥後の被覆量は15mg/m²であった。

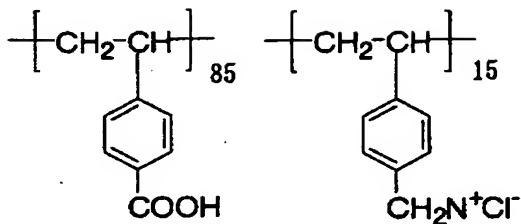
【0178】

[A型下塗り剤]

下記化合物	0.3g
メタノール	100 g
水	1 g

【0179】

【化18】



【0180】

10) 画像形成層の形成方法

次に、上記のごとく処理された基板上に、以下の感光液1を塗布量が1.0 g / m²になるように塗布したのち、TABAI社製、PERFECT OVEN PH200にてWind Controlを7に設定して140°Cで50秒間乾燥し、平版印刷版用原版を得た。

【0181】

〔感光液1〕

m, p-クレゾールノボラック (m/p比 = 6/4、 重量平均分子量3500, 未反応クレゾール0.5重量%含有)	0.427g
シロキサン構造含有アルカリ可溶性樹脂 (F-1)	0.047g
特開平11-288093号公報記載の特定の共重合体1	2.37g
シアニン染料A (下記構造)	0.155g
2-メトキシ-4-(N-フェニルアミノ)ベンゼン ジアゾニウム・ヘキサフルオロホスフェート	0.03g
テトラヒドロ無水フタル酸	0.19g
エチルバイオレットの対イオンを6-ヒドロキシ-β-ナフタレンスルホン酸にしたもの	0.05g
フッ素系界面活性剤 (メガファックF-176PF、 大日本インキ化学工業(株) 製)	0.035g
フッ素系界面活性剤 (メガファックMCF-312、 大日本インキ化学工業(株) 製)	0.05g

p-トルエンスルホン酸	0.008 g
ビス-p-ヒドロキシフェニルスルホン	0.063 g
ステアリル酸n-ドデシル	0.06 g
γ-ブチルラクトン	1.3 g
メチルエチルケトン	2.4 g
1-メトキシ-2-プロパノール	1.1 g

【0182】

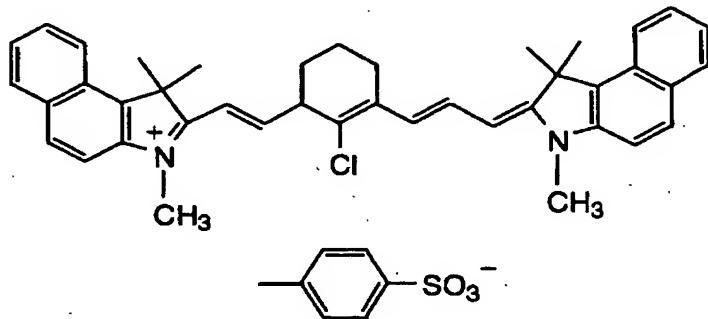
[シロキサン構造含有アルカリ可溶性樹脂(F-1)の合成]

クレゾールノボラック($m/p = 60/40$ 、 $M_w = 5.2 \times 10^3$) 120 gをメタノール400mlに溶解し、ナトリウムメトキシド5.4gを加え、30分間攪拌した。メタノールを減圧留去し、テトラヒドロフラン400mlを加え、溶媒を置換した。エポキシ型末端反応性シリコーンMCR-E11(（株）チツソ製) 17gを加え、6時間、加熱、還流した。反応液を室温まで冷却し、水8000mlに注ぎ込み、分離物をろ取、水洗、乾燥することによりシロキサン構造含有アルカリ可溶性樹脂(F-1) 132gを得た。

【0183】

【化19】

シアニン染料A



【0184】

1.1) レーザー照射条件

市販の露光機：クレオ社製のトレンドセッター3244を用いて露光を行った。露光条件は出力0.5W、波長830nm、ビーム径17μm ($1/e^2$)、

主走査速度5m/Sに設定した。

12) クリア感度評価方法

平版印刷版用原版の版面にレーザーの照射出力を変えて全面露光し、富士写真フィルム（株）製現像液DT-1（1:8で希釈したもの）及び富士写真フィルム（株）製フィニッシャーFP2W（1:1で希釈したもの）を仕込んだ富士写真フィルム（株）製PSプロセッサー900Hを用い、液温30°C、現像時間12秒にて現像した。このときの現像液の電導度は45mS/cmであった。現像後の平版印刷版をマクベス濃度計（設定；青色）で濃度の変化を計測し、縦軸をマクベス濃度、横軸をレーザーの出力とした場合の相関図の変化点（画像形成層が完全に無くなつて支持体の色になる点）をクリア感度と見做し感度評価を行つた。なお、比較例2の感度を基準（100mJ/cm²）として、各実施例1～6、比較例1および比較例3～6の感度を求めた。

【0185】

13) 印刷評価方法

上記の様にしてレーザー照射により画像露光した平版印刷版用原版を、富士写真フィルム（株）製現像液DT-1（1:8で希釈したもの）及び富士写真フィルム（株）製フィニッシャーFP2W（1:1で希釈したもの）を仕込んだ富士写真フィルム（株）製PSプロセッサー900Hを用い、液温30°C、現像時間12秒にて現像した。このときの現像液の電導度は45mS/cmであった。現像後、得られた平版印刷版を印刷機に装着して印刷を行つた。印刷機としては、ハリス菊半单色機（ハリス（株）製）を用い、インキとしてGeo's墨（大日本インキ化学工業（株）製）、湿し水として、湿し水EU-3（富士写真フィルム（株）製）を1:100に水で希釈したもの90v/o 1%とイソプロパノール10v/o 1%の混合物をそれぞれ用いて、上質紙上に印刷を行つた。

【0186】

14) 残色、残膜性能評価方法

残色は、現像後、非画像部に残存している染料の量を市販の分光光度計（測定波長830nm）にて、相対評価した。

残膜は現像後、非画像部に残存しているバインダーの量を市販の分光光度計（

測定波長280nm)にて、相対評価した。

15) 汚れ性能評価方法

印刷開始から500枚印刷後に、印刷機を一時停止させて、印刷機のブランケット部分のインキを日東電工製PETテープにて写し取り、非画像部のインキによる汚れ具合を目視にて評価した。

16) 耐刷性能評価方法

上記汚れ性能が△以下になった時点を刷了と判定し、その時点での印刷枚数を刷了枚数とした。

【0187】

それぞれの結果を以下、表1にまとめる。

【0188】

【表1】

表 1

	電解液	制御方式	電流、電圧 ／處理時間	ボアロ径／最大径 ／膜厚	封孔処理	感度 [mJ/cm ²]	残色／残膜	汚れ／耐刷
実施例1	リン酸 0.5mol/l、 25°C	定電流	0.3A/dm ² 900秒	0nm/280nm/ 1μm	熱水 40秒	60	◎/◎	◎/◎
実施例2	リン酸 0.5mol/l、 25°C	定電流	0.3A/dm ² 900秒	28nm/280nm/ 1μm	熱水 15秒	60	○/○	○/○
実施例3 1段目	硫酸 170g/l、 20°C	定電圧	17V20秒	0nm/15nm/ 0.3μm	-	-	-	-
実施例3 2段目	リン酸 120g/l、 25°C	定電圧	100V20秒	15nm/150nm/ 1.2μm	熱水 20秒	55	◎/◎	◎/◎
実施例4 1段目	硫酸 170g/l、 40°C	定電流	30A/dm ² 30秒	10nm/10nm/ 0.3μm	-	-	-	-
実施例4 2段目	リン酸 120g/l、 40°C	定電流	0.3A/dm ² 900秒	10nm/280nm/ 1.2μm	熱水 20秒	50	◎/◎	◎/◎
実施例5 1段目	硫酸 170g/l、 40°C	定電流	30A/dm ² 30秒	10nm/10nm/ 0.3μm	-	-	-	-
実施例5 2段目	リン酸 120g/l、 40°C	定電流	0.3A/dm ² 900秒	10nm/280nm/ 1.2μm	無し	50	○/○	◎/◎
実施例6 1段目	硫酸 50g/l、 33°C	定電流	30A/dm ² 8秒	0nm/40nm/ 1μm	封孔剤 A 40秒	90	○/○	○/○
実施例6 2段目	硫酸 50g/l、 33°C	定電流	30A/dm ² 50秒	0nm/10nm/ 1μm	熱水 20秒	120	◎/◎	◎/◎
比較例1	硫酸 170g/l、 33°C	定電流	30A/dm ² 50秒	10nm/15nm/ 1μm	無し	100	○/○	○/○
比較例2	硫酸 170g/l、 33°C	定電流	30A/dm ² 50秒	35nm/280nm/ 1μm	封孔剤 A 40秒	60	×/×	◎/◎
比較例3	リン酸 0.5mol/l、 25°C	定電流	0.3A/dm ² 900秒	40nm/350nm/ 1μm	無し	60	×/×	×/×
比較例4	リン酸 0.5mol/l、 25°C	定電圧	200V 500秒	封孔剤 A 40秒	60	◎/◎	×/×	×/×
比較例5	リン酸 0.5mol/l、 25°C	定電圧	200V 500秒	40nm/350nm/ 1μm	無し	60	×/×	×/×
比較例6	硫酸 50g/l、 33°C	定電流	30A/dm ² 8秒	40nm/40nm/ 1μm	無し	90	×/×	◎/◎

【0189】

残色／残膜：◎；検出されない、○；少し検出される、△；検出される、

×；かなり検出される、××；全面検出される

汚れ：◎；全く汚れない、○；少し汚れる、△；汚れる、×；かなり汚れる、
××；全面汚れる

耐刷（刷了枚数）：◎；3万枚以上、○；3万枚未満1万枚以上、
△；1万枚未満3千枚以上、×；3千枚未満100枚越え、
××；100枚以下

【0190】

（実施例7～12および比較例7～12：サーマルネガ型画像形成層）

封孔処理方法までは実施例1～6および比較例1～6に準じ、下記表2の通りとした。

画像形成層の形成方法

基板上に下記画像形成層塗布液（処方B）を塗布バーにて塗布し、100℃オーブンで1分間、乾燥させた。塗布液の塗布前後の厚みをマイクロメータで10点計測し平均した結果、サーマルネガ型画像形成層（処方B）膜厚は平均1.5μm、標準偏差0.8μmであった。塗布液の塗布前後の重量変化と比重から算出した厚みは、1.7μmであった。これを平版印刷版用原版とした。

【0191】

画像形成層塗布液（処方B）

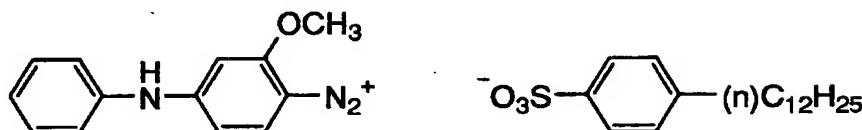
- ・光または熱によって酸を発生する下記化合物 0.2g
- ・酸により架橋する下記架橋剤（フェノール誘導体） 0.7g
- ・バインダー（丸善石油化学（株）製のポリビニルフェノール
「マルカリンカーMS-4P」 1.5g
- ・赤外線吸収剤NK-3508（商品名） 0.15g
(日本感光色素研究所（株）製)
- ・その他添加剤
 - ピクトリアピュアブルーBO（C.I.44040） 0.05g
 - フッ素系界面活性剤（メガファックF-177、
大日本インキ化学工業（株）製） 0.06g
- ・溶剤

メチルエチルケトン	15 g
1-メトキシ-2-プロパノール	5 g
メチルアルコール	7 g

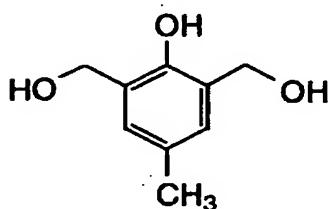
【0192】

【化20】

光または熱によって酸を発生する化合物



酸により架橋する架橋剤



【0193】

レーザー照射条件及び現像条件

得られた平版印刷版用原版を各々、波長1064 nmの赤外線を発する固体レーザーの連続発振YAGレーザー（最大光出力0.724 W）で露光した。走査速度120 cm/s、 $1/e^2$ ビーム直径：D = 35 μm（ビームプロファイルは良好なガウス分布であったのでガウス分布近似し、ピーク最大強度の $1/e^2$ 光出力の位置をビーム直径とした。）で露光した後、140°Cに温度設定したオーブン内で45秒間加熱処理した。その後、加熱処理されたサンプルを浸漬型現像槽を有する市販の自動現像機PS-900NP（富士写真フィルム（株）製）を用いて現像処理を行った。このPS-900NPの現像処理槽には、下記組成のアルカリ現像処理液（pH約13）が20リットル仕込まれ、現像処理液の温度は30°Cに保温してあった。

P S - 9 0 0 N P の第2浴目には、水道水を8リットル、第3浴目には、F P 2 W (富士写真フィルム(株)製) : 水 = 1 : 1 で希釈したフィニッシングガム液を8リットル仕込んだ。

【0194】

アルカリ現像処理液の組成

・ D - ソルビット	2. 5 重量%
・ 水酸化ナトリウム	0. 85 重量%
・ ジエチレントリアミンペンター(メチレンホスホン酸)	0. 05 重量%
5 N a 塩	
・ 水	96. 6 重量%

【0195】

クリア感度、印刷評価方法は、現像条件等を上記の通りにした以外は、実施例1～6および比較例1～6と同じ方法で行った。なお、クリア感度においては、比較例8の感度を基準(100 mJ/cm^2)として、各実施例7～12、比較例7および比較例9～12の感度を求めた。また、残色、残膜性能、汚れ性能、耐刷評価方法も実施例1～6および比較例1～6と同じ方法で行った。

【0196】

それぞれの結果は以下の表2のようになった。

【表2】

表 2

	電解液	制御方式	電流、電圧 /処理時間	ボアロ径／膜厚	封孔処理	感度 [mJ/cm ²]	残色／残膜	汚れ／耐腐
実施例7	リン酸 0.5mol/l、 25°C	定電流 900秒	0.3A/dm ² 1μm	0nm/280nm/ 1μm	熱水 40秒	120	◎/◎	◎/◎
実施例8	リン酸 0.5mol/l、 25°C	定電流 900秒	0.3A/dm ² 1μm	28nm/280nm/ 1μm	熱水 15秒	120	○/○	○/○
実施例9 1段目	硫酸 170g/l、 20°C	定電圧 17V20秒	0nm/15nm/ 0.3μm	—	—	—	—	—
実施例9 2段目	リン酸 120g/l、 25°C	定電圧 100V20秒	15nm/150nm/ 1.2μm	熱水 20秒	110	◎/◎	◎/◎	◎/◎
実施例10 1段目	硫酸 170g/l、 40°C	定電流 30A/dm ² 30秒	10nm/10nm/ 0.3μm	—	—	—	—	—
実施例10 2段目	リン酸 120g/l、 40°C	定電流 0.3A/dm ² 900秒	10nm/280nm/ 1.2μm	熱水 20秒	100	◎/◎	◎/◎	◎/◎
実施例11 1段目	硫酸 170g/l、 40°C	定電流 30A/dm ² 30秒	10nm/10nm/ 0.3μm	—	—	—	—	—
実施例11 2段目	リン酸 120g/l、 40°C	定電流 0.3A/dm ² 900秒	10nm/280nm/ 1.2μm	無し	100	○/○	○/○	○/○
実施例12	硫酸 50g/l、 33°C	定電流 8秒	0nm/40nm/ 1μm	封孔剤 A 40秒	180	○/○	○/○	○/○
比較例7	硫酸 170g/l、 33°C	定電流 50秒	0nm/10nm/ 1μm	熱水 20秒	240	◎/◎	◎/◎	◎/◎
比較例8	硫酸 170g/l、 33°C	定電流 50秒	10nm/15nm/ 1μm	無し	200	○/○	○/○	○/○
比較例9	リン酸 0.5mol/l、 25°C	定電流 900秒	35nm/280nm/ 1μm	無し	120	×/×	◎/◎	◎/◎
比較例10	リン酸 0.5mol/l、 25°C	定電圧 500秒	0nm/350nm/ 1μm	封孔剤 A 40秒	120	◎/◎	×/×	×/×
比較例11	リン酸 0.5mol/l、 25°C	定電圧 500秒	40nm/350nm/ 1μm	無し	120	×/×	×/×	×/×
比較例12	硫酸 50g/l、 33°C	定電流 8秒	40nm/40nm/ 1μm	無し	180	×/×	◎/◎	◎/◎

【0197】

残色／残膜：◎；検出されない、○；少し検出される、△；検出される。

×；かなり検出される、××；全面検出される

汚れ：◎；全く汚れない、○；少し汚れる、△；汚れる、×；かなり汚れる、
××；全面汚れる

耐刷（刷了枚数）：◎；3万枚以上、○；3万枚未満1万枚以上、
△；1万枚未満3千枚以上、×；3千枚未満100枚越え、
××；100枚以下

【0198】

（実施例13～18および比較例13～18：アブレーションポジ型画像形成層）

封孔処理方法までは実施例1～6および比較例1～6に準じ、下記表3の通りとした。

【0199】

画像形成層の形成方法

上記封孔処理を行って支持体上にアブレーション型の画像形成層塗布液を塗布乾燥させた。即ち、下記画像形成層塗布液（処方C）を塗布バーにて塗布し、120℃オーブンで1分間、乾燥させた。画像形成層（処方C）の塗布前後の厚みをマイクロメータで10点計測し平均した結果、画像形成層（処方C）膜厚は平均1μm±標準偏差0.8μmであった。画像形成層の塗膜形成前後の重量変化と比重から算出した厚みは、1μmであった。

画像形成層塗布液（処方C）

ベヘン酸：5mg、PMMA：41mg（アルドリッヂ、平均分子量99600(GPC)）、Cyabsorb IR-165(American Cynamid)：8mgを13ccクロロホルムに溶解し、画像形成層塗布液（処方C）を作成した。

【0200】

レーザー露光条件

連続発振YAGレーザー（波長1,064μm）、レーザー光最大出力0.724W、走査速度120cm/s、 $1/e^2$ ビーム直径35μm（ビームプロファイルは良好なガウス分布であったのでガウス分布近似し、ピーク最大強度の1

λ/e^2 光出力の位置をビーム直径とした。)

クリア感度、印刷評価方法は、現像処理を行わない以外は、実施例1～6および比較例1～6と同じ方法でおこなった。なお、クリア感度においては、比較例14の感度を基準($100\text{mJ}/\text{cm}^2$)として、各実施例13～18、比較例13および比較例15～18の感度を求めた。また、残色、残膜性能、汚れ性能、耐刷評価方法も実施例1～6および比較例1～6と同じ方法で行った。

【0201】

それぞれの結果は以下の表3のようになった。

【0202】

【表3】

表 3

	電解液	制御方式	電流、電圧 ／処理時間	ボアロ径／最大径 ／膜厚	封孔処理	感度 [mJ/cm ²]	残色／残膜	汚れ／耐刷
実施例13	リン酸 0.5mol/l、 25°C	定電流	0.3A/dm ² 900秒	0nm/280nm/ 1μm	熱水 40秒	240	◎/◎	◎/◎
実施例14	リン酸 0.5mol/l、 25°C	定電流	0.3A/dm ² 900秒	28nm/280nm/ 1μm	熱水 15秒	240	○/○	○/○
実施例15 1段目	硫酸 170g/l、 20°C	定電圧	17V20秒	0nm/15nm/ 0.3μm	-	-	-	-
実施例15 2段目	リン酸 120g/l、 25°C	定電圧	100V20秒	15nm/150nm/ 1.2μm	熱水 20秒	220	◎/◎	◎/◎
実施例16 1段目	硫酸 170g/l、 40°C	定電流	30A/dm ² 30秒	10nm/10nm/ 0.3μm	-	-	-	-
実施例16 2段目	リン酸 120g/l、 40°C	定電流	0.3A/dm ² 900秒	10nm/280nm/ 1.2μm	熱水 20秒	200	◎/◎	◎/◎
実施例17 1段目	硫酸 170g/l、 40°C	定電流	30A/dm ² 30秒	10nm/10nm/ 0.3μm	-	-	-	-
実施例17 2段目	リン酸 120g/l、 40°C	定電流	0.3A/dm ² 900秒	10nm/280nm/ 1.2μm	無し	200	○/○	○/○
実施例18 1段目	硫酸 50g/l、 33°C	定電流	30A/dm ² 8秒	0nm/40nm/ 1μm	封孔剤 A 40秒	360	○/○	○/○
比較例13 33°C	硫酸 170g/l、 定電流	30A/dm ² 50秒	0nm/10nm/ 1μm	熱水 20秒	480	◎/◎	◎/◎	
比較例14 33°C	硫酸 170g/l、 定電流	30A/dm ² 50秒	10nm/15nm/ 1μm	無し	400	○/○	○/○	
比較例15 25°C	リン酸 0.5mol/l、 定電圧	0.3A/dm ² 900秒	35nm/280nm/ 1μm	無し	240	×/×	◎/◎	
比較例16 25°C	リン酸 0.5mol/l、 定電圧	200V 500秒	0nm/350nm/ 1μm	封孔剤 A 40秒	240	◎/◎	×/×	
比較例17 25°C	リン酸 0.5mol/l、 定電圧	200V 500秒	40nm/350nm/ 1μm	無し	240	×/×	×/×	
比較例18 33°C	硫酸 50g/l、 定電流	30A/dm ² 8秒	40nm/40nm/ 1μm	無し	180	×/×	◎/◎	

【0203】

残色／残膜：◎；検出されない、○；少し検出される、△；検出される、

×；かなり検出される、××；全面検出される

汚れ：◎；全く汚れない、○；少し汚れる、△；汚れる、×；かなり汚れる、

××；全面汚れる

耐刷（刷了枚数）：◎；3万枚以上、○；3万枚未満1万枚以上、

△；1万枚未満3千枚以上、×；3千枚未満100枚越え、

××；100枚以下

【0204】

（実施例19～29および比較例19～26：アブレーションポジ型画像形成層）

下記表4に記載の性状（表面口部平均ポア径、内部ポア最大径、表面口部皮膜厚さ、内部ポア皮膜厚さ、表面口部ポア密度、ポア空隙率）の陽極酸化皮膜を有する支持体上に、前記実施例13～18と同様のアブレーションポジ型画像形成層を設け、平版印刷版用原版とした。

これらの平版印刷版用原版の機上現像性、耐キズ性、感度及び耐刷性を評価した。

耐刷性については前記実施例1～18と同様の方法、機上現像性、耐キズ性及び感度については下記の方法で評価した。評価結果は、下記表4に示す。

【0205】

<機上現像性評価方法>

印刷機：ハリス菊半單色機（ハリス（株）製）

インキ：Geo's 紅（大日本インキ化学工業（株）製）

印刷開始時から正常な印刷物が得られるまでの印刷枚数を調べた。

【0206】

○：1～50枚

○△：51～100枚

△：101～200枚

×：201枚以上

【0207】

<耐キズ試験>

引っ搔き試験機：HEIDON Scratching Intensity TESTER HEIDON-18

ダイヤモンド針を使用、荷重を50~400gまで変化させた時のキズ付き難さの総合評価によりレベルを評価した。

【0208】

○：総合評価耐キズ性きわめて良好

△：良好（問題ないレベル）

×：不可

【0209】

<感度=クリア感度の評価方法>

平版印刷版用原版の版面にレーザーの照射出力を変えて全面露光し、印刷機（ハリス菊半单色機（ハリス（株）製））に装着し、インクを用いずに印刷機の運転を5分間行った後、平版印刷版をマクベス濃度計（設定：青色）で濃度の変化を計測し、縦軸をマクベス濃度、横軸をレーザーの出力とした場合の相関図の変化点（画像形成層が完全に無くなつて支持体の色になる点）をクリア感度と見做し感度評価を行つた。なお、比較例20の感度を基準（ 100mJ/cm^2 ）として、各実施例19~29、比較例19および比較例21~26の感度を求めた。

【0210】

【表4】

表 4

	表面口部 平均ボア径 (μm)	内部ボア 最大径 (μm)	表面口部 皮膜厚さ (μm)	内部ボア 皮膜厚さ (μm)	表面口部 ボア密度 (個/ μm^2)	ボア 空隙率 (%)	機上 現象性	耐キズ性	感度 (mJ/cm ²)	耐刷 (万枚)
実施例 19	5	60	100	1200	1800	38	○	○	180	1.8
実施例 20	30	60	100	1200	520	41	○△	○	185	1.9
実施例 21	5	21	100	1200	1800	25	○	○	165	1.3
実施例 22	15	295	100	1200	890	67	○△	○△	195	2.2
実施例 23	5	60	12	1300	1800	45	○	○△	185	2.0
実施例 24	7	60	490	800	1800	30	○	○	170	1.6
実施例 25	5	290	500	108	1800	21	○	○	150	1.2
実施例 26	5	60	20	1950	1800	44	○	○△	190	2.0
実施例 27	30	60	100	1200	50	37	○	○	180	1.7
実施例 28	5	60	100	1200	2234	39	○	○△	180	1.8
実施例 29	5	23	450	850	2234	20	○	○	130	1.0
比較例 19	40	60	100	1200	500	40	×	○	185	1.9
比較例 20	5	15	100	1200	1800	16	○	○	100	0.5
比較例 21	5	310	100	1200	1800	72	○	×	210	2.4
比較例 22	5	60	8	1300	1800	38	○	△×	180	1.9
比較例 23	5	60	550	1300	1800	28	○	○	170	1.6
比較例 24	5	60	100	92	1800	18	○	○	95	0.4
比較例 25	5	60	100	2120	1800	52	○	○	190	2.0
比較例 26	5	60	100	1800	2620	38	○	×	185	1.9

【0211】

【発明の効果】

本発明に係わる平版印刷版用原版は、金属支持体上に、表面の口部径が0～30nmで内部の最大径が20～300nmのポアを有する陽極酸化皮膜を有することにより、感度、汚れ、耐刷性能を維持しながら、残色性能、残膜性能を良化することができた。

また、陽極酸化皮膜のポア径0～30nmの表面口部部分の厚さを10～500nm、ポア径20～300nmの内部最大径部分の厚さを100～2000nm、さらには、陽極酸化皮膜の表面部分のポア密度を2500個/ μm^2 以下、陽極酸化皮膜の空隙率を20～70%とすることにより、耐キズ性を向上させることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 感度を維持しながら、残色性能、残膜性能を良化でき、さらに、汚れ性及び耐刷性にも優れた平版印刷版用原版を提供する。

【解決手段】 金属支持体上に、表面の口部径が0～30nmで内部の最大径が20～300nmのポアを有する陽極酸化皮膜と、該陽極酸化皮膜上に光熱変換剤を含有する画像形成層とを有することを特徴とし、該陽極酸化皮膜のポアの表面口部上に封孔処理を施し該表面口部の径を小さくしたもの、該皮膜の径0～30nmのポアの表面口部部分の厚さが10～500nmであり径20～300nmのポアの内部最大径部分の厚さが100～2000nmであるもの、該皮膜の表面部分のポア密度が2500個／ μm^2 以下であるもの、該皮膜の空隙率が20～70%であるもの、該皮膜が硫酸を含む電解液で陽極酸化処理を行い続いてリン酸を含む電解液で陽極酸化処理を行ったことにより形成されたものであることが好ましい。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名 富士写真フィルム株式会社